Aufbau eines Mikrowellen-Fouriertransform-Spektrometers zur Anwendung bei der quantitativen Gasanalyse

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Winfried Degen
aus Bonn

1981

1980

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548921_0087

Aufbau eines Mikrowellen-Fouriertransform-Spektrometers zur Anwendung bei der quantitativen Gasanalyse

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Winfried Degen
aus Bonn

1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 18.12. 1980

Dekan: Prof. Dr. E. Reinhard
1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Zeil
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

Meinen Eltern

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Werner Zeil, danke ich für die Stellung des Themas, seine großzügige Unterstützung und das rege Interesse an meiner Arbeit.

Mein Freund, Dipl.Phys. Roland Wagner, hat diese Arbeit in zahlreichen anregenden Diskussionen, mit vielfältigen Beiträgen und Problemlösungen, die im Text dieser Arbeit nicht detailliert genug aufgeführt werden konnten, und nicht zuletzt, durch seine ausgleichende Geduld bei der gemeinsamen Arbeit gefördert. Auch ihm gebührt an dieser Stelle mein herzlicher Dank.

Abstract

Degen, Winfried

Aufbau eines Mikrowellen-Fouriertransform-Spektrometers zur Anwendung bei der quantitativen Gasanalyse

MFT-Spektrometer weisen gegenüber herkömmlichen Stark-Spektrometern prinzipielle Vorteile auf.Die Arbeit beschreibt zunächst Aufbau und Wirkungsweise der Experimentsteuerung und der Datenerfassungseinheit eines MFT-Spektrometers. Letztere besteht aus einem schnellen Analog-Digital-Wandler und einem schnellen Averager. Die ADW-Averager-Einheit verarbeitet Meßdaten mit einer Bandbreite von max. 3o MHz und einer Wiederholrate von max. 3oo kHz. Es können bis zu $5 \cdot 1o^{8}$ einzelne Meßungen gemittelt werden. Die Experimentsteuerung formt mittels Mikrowellen-PIN-Dioden-Schaltern die benötigten kurzen(5 nsec bis 5oo nsec) Mikrowellenimpulse. Sie garantiert dabei die Kohärenz zwischen den Mikrowellengeneratoren, den Impulsflanken und dem ADW-Takt.

Zur Demonstration der verbesserten Auflösung eines MFT -Spektrometers wurde ein Starkimpuls-Fouriertransform -Spektrometer aufgebaut. Gegenüber dem üblichen Starkspektrum wurde eine Auflösungsverbesserung um den Faktor Zwei erreicht.
Die Mikrowellen-Stark-Spektroskopie eignet sich schlecht zur quantitativen Analyse. Der Absorptionskoeffizient der zu untersuchenden Substanz ist u.a. von ihren Relaxationszeiten T_1,T_2 abhängig. Diese wiederum hängen nicht nur von der Substanz und dem Gesamtdruck der Probe ab, sondern zusätzlich vom relativen Anteil aller Probenbestandteile. Die Mikrowellen-Impuls-Spektroskopie mißt in Zeitbereichen, die wesentlich kleiner sind als die Relaxationszeiten. Die Signalstärke hängt daher, unter gewissen Bedingungen, nicht mehr von T_1, T_2 ab, sondern nur noch von der Menge des zu messenden Stoffs. Dadurch wird die quantitative Analyse auch in der Mikrowellenspektroskopie möglich. Zum Nachweis wurde ein Mikrowellen-Impuls-Spektrometer aufgebaut. Messungen an Gemischen von OCS/N_2 bestätigten die erwartete Linearität von Signalstärke und Konzentration.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung

1.1 Die Methode der Mikrowellen-Stark-Spektroskopie 1
1.2 Nachteile der Mikrowellen-Stark-Spektroskopie 2

2. Das Konzept der Mikrowellen-Fouriertransform- Spektroskopie 4

2.1 Vorteile der MFT-Spektroskopie 6
2.2 Verschiedene Techniken der Pulsanregung 8
2.3 Aufgabenstellung 13

3. Zur Theorie der MFT-Spektroskopie

3.1 Der klassische Absorptionskoeffizient 13
3.2 Die optischen Blochgleichungen 17
3.3 Lösungen der optischen Blochgleichungen 19

4. Das Datenerfassungssystem (ADU und Mittelwertbilder)

4.1 Anforderungen 26
4.2 Das Konzept des digitalen Averagers 27
4.3 Die interne Ablaufsteuerung 31
4.4 Die programmierbaren Teiler 33
4.5 Die Resetschaltung 37
4.6 Das TTL-Schieberegister und der Folgespeicher 38
4.7 Die Frequenzaufbereitung 41
4.8 Der 1-Bit-Analog-Digital-Wandler (ADU) 45
4.9 Der Speicher II 47
4.1o Der Digital-Analog-Wandler 53
4.11 Das Netzteil 56
4.12 Der Aufbau des Geräts 56
4.13 Die PIN-Dioden-Ansteuerung 58
4.14 Einige Meßresultate 62

5. Anwendungen

5.1 Ein Starkimpuls-Mikrowellen-Fourier-transform-Spektrometer 67

5.2 Ein Mikrowellen-Impuls-Spektrometer zur quantitativen Analyse von Gas-mischungen 74

6. Literaturverzeichnis 86

1. Einleitung

1.1. Die Methode der Mikrowellen-Stark-Spektroskopie

Seit Einführung der Stark-Effekt-Modulation in der Mikrowellenrotationsspektroskopie durch HUGHES und WILSON (1947) (1) sind Mikrowellen-Stark-Spektrometer die häufigst benutzten Spektrometer zur Aufnahme von Molekülrotationsspektren.Der Grund liegt in der hohen Empfindlichkeit dieses Spektrometertyps,die mit geringem apparativen Aufwand erreicht werden kann.
Absorptionskoeffizienten von heute beobachteten Rotationsübergängen liegen etwa zwischen 10^{-5} und 10^{-10} cm^{-1}.
Man sieht sich daher vor die Aufgabe gestellt,Signalspannungen, die zwischen 1o nV und 1oo µV liegen,jedoch stets von einer apparativ bedingten Rauschspannung von etwa 1oo µV überlagert und gestört werden,zu messen. Dazu kommt erschwerend, daß sich die Meßzelle, das Generatorsystem und das Empfangsteil keineswegs frequenzneutral verhalten. Bei der Aufnahme des Spektrums ändert sich sowohl die Leistungsabgabe des Mikrowellengenerators,als auch die Anpassung der Meßzelle mit der Frequenz. Die Leistungsschwankungen am Detektor können in der Summe fünfzig Prozent und mehr ausmachen, und müssen von den wesentlich kleineren Absorptionen der rotierenden Moleküle getrennt werden.
Diese beiden Schwierigkeiten überwindet das Mikrowellen-Stark-Spektrometer durch die Kombination zweier Prinzipien: der Effektmodulation und des Lock-In-Meßprinzips.
Effektmodulation,das bedeutet,daß nur der zu messende Effekt, nämlich die Molekülabsorption,infolge der angelegten Starkspannung geändert wird. Benutzt man,wie üblich,eine 1oo kHz Rechteckspannung als Starkspannung, so moduliert nur eine Molekülabsorption das Ausgangssignal mit dieser Frequenz. Die Trennung vom Untergrund ist also erreicht.

Die Kenntnis von Frequenz und Phase des modulierten Signals erlaubt nun mit Hilfe des Lock-In-Meßprinzips (2,3) die Extraktion des Signals aus dem Rauschen.

Dies ist möglich, da sich der Lock-In-Verstärker wie ein sehr schmalbandiges Filter verhält,daß nur Signale mit der Frequenz und der Phase des Meßsignals durchläßt, das über einen weiten Frequenzbereich sich erstreckende Rauschen jedoch zurückweist.
Konventionelle Mikrowellen-Stark-Spektrometer erlauben so den Nachweis von Übergängen bis zu einem Absorptionskoeffizienten von 3 $1o^{-9}cm^{-1}$(4). In der weiteren Entwicklung wurde die Empfindlichkeit des Stark-Spektrometers nochmals durch die zuerst von ERNST in der NMR-Spektroskopie angewandten Methode der Zeitmittelung (time averaging) gesteigert (5). Ein derartiges Spektrometer mit Prozeßrechnersteuerung erlaubte die Messung von Übergängen mit Absorptionskoeffizienten von $1.4 \cdot 1o^{-10}$ cm^{-1} (6).

1.2 . Nachteile des Mikrowellen-Stark-Spektrometers

Den Mikrowellen-Stark-Spektrometern haften jedoch auch verfahrensbedingte Nachteile an. So ist das Auflösungsvermögen eines Stark-Spektrometers kleiner als es theoretisch möglich wäre. Ein Maß für das Auflösungsvermögen ist die gemessene Linienbreite.
Bei Rotaionsübergängen wird die natürliche Linenbreite von etwa $1o^{-9}$Hz bis $1o^{-10}$ Hz hauptsächlich durch zwei Prozesse vergrößert:
- Die Dopplerverbreiterung
Die Absorptionsfrequenz eines induviduellen Moleküls wird wegen des Dopplereffekts in Abhängigkeit von seiner Geschwindigkeit von der Absorptionsfrequenz eines ruhenden Moleküls abweichen. Aus der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle im Gas ergibt sich eine Streuung der Absorptionsfrequenzen,die als Linenverbreiterung zum Ausdruck kommt.
- Die Druckverbreiterung
Stöße der angeregten Moleküle mit anderen Molekülen des Gases oder auch mit der Gefäßwand verkürzen die Lebensdauer des angeregten Rotationszustands. Eine kleinere Lebensdauer bedeutet aber wegen der HEISENBERG schen Unschärferelation eine größere Unschärfe der Energie-

bestimmung,was gleichbedeutend ist mit einer Verbreiterung der Absorptionslinie. Zur Verringerung beider Effekte arbeitet man einerseits bei möglichst niedrigen Drücken ($1o^{-3}$Torr typisch), andererseits bei möglichst geringen Temperaturen.

Spezielle hochauflösende Spektrometertypen vermeiden die Druck- und Dopplerverbreiterung:

- Im Strahl eines Molekülstrahlspektrometers finden Zusammenstöße der zu untersuchenden Moleküle nur selten statt. Führt man den Molekülstrahl senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Mikrowellen, so sind Geschwindigkeitskomponenten in diese Richtung so klein, daß man quasi ruhende Moleküle beobachtet.Druck- und Dopplerverbreiterung entfallen also.
- Im LAMB-Dip-Spektrometer absorbieren die Moleküle im vorwärts und rückwärts laufenden Feld einer stehenden Welle(2o). Bei hinreichender Feldstärke entsteht im Linienzentrum eine Vertiefung (LAMB-Dip), deren Breite vom Druck und der eingestrahlten Leistung, jedoch nicht von der Dopplerverbreiterung abhängt. Ist die Dopplerverbreiterung dominant, dies ist i.a. ab etwa 1oo GHz der Fall, verbessert die LAMB-Dip-Technik die Auflösung deutlich.

Beim Mikrowellen-Stark-Spektrometer vermindern zwei zusätzliche Effekte die Auflösung:

- Die Modulationsverbreiterung. Als Resultat der Stark-Effekt-Modulationerscheinen zu beiden Seiten der ungestörten Linie neue Linien im Abstand der Modulationsfrequenz.I.a. werden diese Satelliten nicht aufgelöst, sondern verursachen lediglich eine Linienverbreiterung von etwa der doppelten Modulationsfrequenz(7).
- Die Sättigungsverbreiterung. Ein Rotationsübergang ist gesättigt, wenn die beteiligten Energieniveaus gleichbesetzt sind. Dies bewirkt eine zu hohe eingestrahlte Mikrowellenleistung,durch die die Absorptionsrate größer als die Kollisionsrate wird. Absorption und Emission sind dann gleich und heben sich im Effekt auf. Die Linienintensität nimmt dadurch ab, und zwar am stärksten in der Linienmitte, so daß auch durch die Sättigung eine Linienverbreiterung eintritt.

Durch Herabsetzen der Modulationsfrequenz kann die Mo-

dulationsverbreiterung, durch Herabsetzen der eingestrahlten Leistung die Sättigungsverbreiterung verringert werden. Jede Maßnahme zur Verbesserung der Auflösung, mit Ausnahme der Temperaturerniedrigung, geht jedoch auf Kosten der Empfindlichkeit des Spektrometers. Tabelle 1 vergleicht nochmals die Größenordnungen der einzelnen Effekte. Man erkennt, daß, unter üblichen Bedingungen, Sättigungs- und Modulationsverbreiterung etwa die Hälfte der Linienbreite ausmachen.

Natürliche Linienbreite	$1o^{-9}$ Hz
Dopplereffekt	3o - 8o kHz
Druckverbreiterung	3o -2oo kHz (bei ca. 1o mTorr)
Wandeffekte	~ 1o kHz
Sättignungsverbreiterung	~ 2oo kHz (bei ca. 2oo µW)
Modulationsverbreiterung	1oo kHz (bei 5o KHz Modulation)

Tabelle 1. Ungefähre Größenordnung der zur Linienverbreiterung beitragenden Effekte nach (16).

2. Das Konzept der Mikrowellen-Fouriertransform-Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie konnte durch die Einführung der Fouriertransform-Spektroskopie eine bedeutende Verbesserung von Empfindlichkeit und Auflösungsvermögen erreicht werden (8), insbesondere in den Fällen, bei denen eine zu große Relaxationszeit die Empfindlichkeit infolge Sättigung herabsetzt. Das bekannteste Beispiel ist die ^{13}C-NMR-Spektroskopie.
Es wurde daher schon frühzeitig angeregt (9), diese Technik auch zur Aufnahme von Mikrowellen-Rotations-Spektren zu nutzen. Jedoch waren die technisch, apparativen Schwierigkeiten so groß, daß die ersten Schritte erst in jüngster Zeit Erfolg hatten (1o, 11).

Bei der gepulsten Mikrowellen-Fouriertransform-Spektroskopie,im folgenden kurz als MFT-Spektroskopie bezeichnet, werden die Übergänge in dem zu beobachtenden Frequenzbereich kurzzeitig gesättigt.Dazu sind im Mikrowellenbereich,wie noch zu beschreiben sein wird, verschiedene Techniken geeignet. Während der Sättigung findet nicht nur die paarweise Gleichbesetzung der beteiligten Energieniveaus statt, sondern es resultiert auch eine makroskopische elektrische Polarisation, als Folge der Wechselwirkung der Moleküle mit dem elektrischen Feld der Mikrowellenstrahlung.
Schaltet man nun die Bedingungen,die zur Sättigung führen, schlagartig ab,so verweilt das System zunächst noch sowohl im gleichbesetzten, als auch im polarisierten Zustand.Dieser Zustand wird durch Molekülstöße zerstört, und das System relaxiert in den thermischen Gleichgewichtszustand.Dies geschieht unter kohärenter Emission der den gesättigten Übergängen entsprechenden Mikrowellenstrahlung. Diese addiert sich am Detektor zu einem Interferogramm,welches nun die Information des Spektrums enthält.
Eine genauere Beschreibung der theoretischen Grundlagen wird in Abschnitt 3 gegeben.
Man erhält das Spektrum aus dem Interferogramm durch Fouriertransformation.Dazu muß das Signal computergerecht aufgearbeitet werden. Als erstes wird es aus dem Mikrowellenbereich in einen einfacher zu handhabenden Frequenzbereich heruntergemischt. Das Interferogramm ist in der Intensität noch geringer als die Signale des Starkspektrometers. Es muß daher nach der Verstärkung wirksam rauschbereinigt werden. Letzteres geschieht durch die kohärente Addition sehr vieler Interferogramme. Diese Mittelwertbildung kann analog oder schon digitalisiert erfolgen.
Der Mittelwertbilder oder Averager ist wegen der hohen Anforderungen,die an ihn gestellt werden,eines der kritischsten Bauteile des Spektrometers. Geeignete Systeme sind bis heute nicht käuflich erhältlich. Entwicklung und Bau dieses Averager-Systems standen daher im Mittelpunkt dieser Arbeit. Eine Beschreibung des fertigen Systems erfolgt in Abschnitt 4 .

Nach der Rauschbereinigung und der Übertragung der Meßdaten zum Rechner ist die eigentliche Fouriertransformation mit Hilfe des Algorithmus nach COOLEY und TUCKEY kein Problem mehr (15).

2.1 Vorteile der MFT-Spektroskopie

Die MFT-Spektroskopie besitzt gegenüber der Mikrowellen-Stark-Spektroskopie einige prinzipielle Vorteile. Es entfallen die schon beschriebene Modulations- und Sättigungsverbreiterung. Nach Tabelle 1. kann man daher eine Verbesserung der Auflösung um etwa den Faktor Zwei erwarten.

Das Fourierspektrometer ist im Prinzip ein Vielkanalspektrometer. Man erfaßt den Relaxationsvorgang im Zeitbereich durch ein Raster von N Zeitpunkten quasi gleichzeitig. Auch die Mittelwertbildung jedes dieser Meßpunkte erfolgt gleichzeitig. Die komplexe Fouriertransformation liefert N/2 Punkte des Absorptionsspektrums. Je größer die Speicherlänge N ist, um so größer ist die Information, die man gleichzeitig verarbeitet (Multiplex- oder FELLGET- Vorteil (12)). Aus dem Multiplexvorteil resultiert eine Verbesserung des Signal/Rauschverhältnis (S/R) verglichen mit einem Einkanalspektrometer. Bei der Mittelung verbessert sich das Signal proportional zur Mittelungszeit,während, weißes Rauschen vorausgesetzt, das Rauschen nur mit der Wurzel aus der Mittelungszeit anwächst:

$$S \sim T \quad \text{und} \quad R \sim \sqrt{T} \qquad (2.1)$$

daher

$$S/R \sim \sqrt{T} \qquad (2.2) .$$

Durchfährt ein Einkanalspektrometer einen entsprechenden Frequenzbereich in der gleichen Zeit, so hat es für jeden der N/2 Spektralpunkte nur die Zeit T/ (N/2) zu Verfügung. Es gilt daher wiederum:

$$S \sim T/(N/2) \quad \text{und} \quad R \sim \sqrt{T/(N/2)}$$

Und:

$$S/R \sim \sqrt{T/N} \qquad (2.4)$$

Ein Vergleich von 2.2 und 2.4 ergibt daher:

$$\frac{S/R_{four}}{S/R_{stark}} \sim \sqrt{N} \qquad (2.5)$$

Allerdings erlaubt diese vereinfachte Betrachtung keinen Rückschluß auf die Proportionalitätskonstante in Gl. 2.5. Diese wäre Eins, gleiche Signalspannung, gleichartiges und gleichstarkes Rauschen sowie gleiche Mittelungskapazität bei beiden Systemen vorausgesetzt. Dies ist in der Praxis jedoch nicht der Fall. Das verbesserte Signal/Rauschverhältnis muß auch nicht eine Verbesserung der absoluten Empfindlichkeit bedeuten. Dies hängt davon ab, bis zu welchen Zeiten die Proportionalität $R \sim \sqrt{T}$ gültig ist.
Man kann Gl. 2.5 daher am besten dahingehend interpretieren, daß man zur Aufnahme mittelstarker Linien beim MFT-Spektrometer weniger Zeit benötigt als beim Stark-Spektrometer.

Die Speicherlänge ist auch für die Auflösung des Spektrometers von Bedeutung. Durch das Zeitraster wird entsprechend dem NYQUIST schen Samplingtheorem die Grenzfrequenz des System bestimmt, wobei gilt:

$$f_{gr} < \frac{1}{2\,\Delta T} \qquad (2.6)$$

ΔT= Abstand der Punkte im Zeitbereich.
Da N Zeitrasterpunkte nach der Fouriertransformation N/2 Frequenzpunkte ergeben, gilt für deren Abstand:

$$\Delta f = \frac{2\,f_{gr}}{N}$$

Die durch die Signalverarbeitung bedingte Auflösung wächst also mit der Anzahl der Meßkanäle.

2.2. Verschiedene Techniken der Pulsanregung

Zur kurzzeitigen Sättigung eines Rotationsübergangs sind verschiedene Methoden geeignet. Neben der eigentlichen MW-Impulsmethode sei noch kurz die Methode der Frequenzumtastung, sowie die Starkimpulstechnik beschrieben.
Mit Hilfe einer Folge kurzer, leistungsstarker Mikrowellenimpulse kann man ein breites Band zu beiden Seiten der Trägerfrequenz sättigen. Durch die Impulsmodulation wird aus der vormals monochromatischen Mikrowellenstrahlung eine polychromatische, d.h. , mit dem Frequenzspektrum der Impulsfolge modulierte, Mikrowellenstrahlung. Dabei ergibt sich das Spektrum der Impulsfolge durch Fourieranalyse zu:

$$E(t) = \sum_n A_n \sin\left(\frac{2\pi t\, n}{T}\right) \qquad (2.8)$$

mit $$A_n = \frac{\sin(n\pi\tau/T)}{(n\pi\tau/T)} = SI(n\pi\tau/T)$$

Abb. 1 b erklärt die verwendeten Symbole. In Abb. 1a ist der Verlauf der SI-Funktion angegeben.

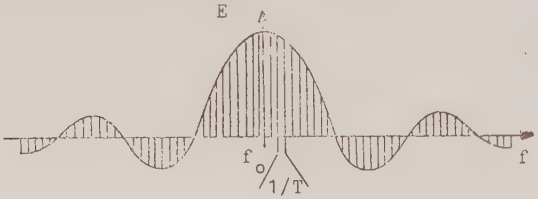


Abb. 1a. Amplitudengang der Seitenbänder zum Träger f_o . Die Einhüllende entspricht der Funktion sinx/x.

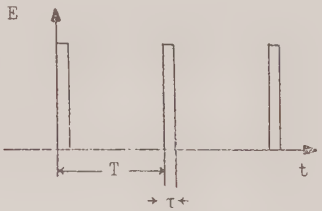


Abb. 1b.
Schema der Impulsfolge

Man erhält also um den Träger f_o diskrete Seitenbänder im Abstand der Taktfrequenz 1/T mit der Amplitude A_n. Um eine annähernd konstante Amplitude im zu beobachtenden Frequenzbereich $(f_o - f_1)$ zu gewährleisten, muß die Bedingung

$$2 (f_o - f_1) \pi \tau \ll 1 \qquad (2.9)$$

erfüllt sein. Andererseits muß die Leistung in diesem Frequenzband an jeder Stelle zur Sättigung ausreichend sein. Dazu muß gelten:

$$\kappa \varepsilon \gg 2 (f_o - f_1) \pi \qquad (2.10)$$

mit $\kappa_i = \frac{2}{\hbar} \, | \langle a|\mu|b\rangle_i |$

und ε = Amplitude der Feldstärke.

Eine überschlägige Rechnung (11) ergibt im X-Band eine Impulsleistung von ca. 2.4 W und eine Impulslänge von kleiner 10 nsec. Man kann dann in einem Frequenz - band von 50 MHz Übergänge mit einem Dipolmatrixelement von μ_{ab} = 1Debey sättigen.

Spektrometer dieses Typs wurden von EKKERS und FLYGARE (11) sowie später von DREIZLER und Mitarbeitern (17) beschrieben. Ein vereinfachtes Schema eines derartigen Spektrometers gibt Abb. 2 wieder.

Die Impulse werden in drei Schritten erzeugt:

1. Der Mikrowellenoszillator (MO) produziert die stabile, quarzgenaue Grundfrequenz f_o. Er wird dazu in der üblichen Weise mit Hilfe des Synchriminators (FDS 30) auf eine Oberwelle der Frequenzdekade (FD 3) stabilisiert.

2. Die nachfolgenden PIN-Diodenschalter, die ein Schalten der Mikrowellenleistung mit einer Flankensteilheit von ca. 5 nsec ermöglichen, formen daraus die gewünschte Impulsfolge.

3. Der Mikrowellenverstärker (TWA) verstärkt die Impulsfolge auf die benötigte Leistung.

Die Impulsfolge gelangt nun in die als Hohlleiter ausgebildete Meßzelle, wo sie die Probe polarisiert. Die Emission der angeregten Moleküle wird in den Impulspausen vom Empfangsmischer (1. Mischer) detektiert und in einen tieferfrequenten Bereich (ZF = 90 $\pm$ 20MHz)herabgemischt. Dazu wird dem Mischer zusätzlich die Frequenz f_o + 90 MHz vom Lokaloszillator (LO) zugeführt. Die Stabilisierung dieses Mikrowellengenerators erfolgt in der gleichen Weise wie die des Hauptoszillators.
An dieser Stelle muß auf zwei weitere Schwierigkeiten eingegangen werden:

1. In den Impulspausen produziert der Mikrowellen - verstärker Rauschen,das die Leistung des Emissionssignals übertrifft. Der PIN-Diodenschalter PIN III sperrt in den Impulspausen und unterdrückt so das störende Rauschen.

2. Die starken Mikrowellenimpulse würden,wenn sie auf den Mischer gelangten, diesen zerstören. PIN IV sperrt während der Impulsdauer des TWA und schützt damit den Mischer.

Das ZF-Signal gelangt zu einem rauscharmen Vorverstärker, bevor es in einem weiteren Mischer auf den Frequenzbereich von null bis vierzig Megahertz transformiert wird. Es schließt sich eine weitere Verstärkerstufe an, bevor das Signal zur ADU/Averagereinheit gelangt.

Für die hohärente Addition der einzelnen Interferogramme ist eine äußerste Konstanz aller zeitlichen Vorgänge wichtig. Dies erreicht man, indem man das ganze System auf eine einzige,quarzstabile Referenzfrequenz bezieht. Neben den beiden Mikrowellengeneratoren leiten daher auch die PIN-Diodenansteuerung und der Mittelwertbilder ihr Zeitraster von dieser Referenzfrequenz ab.

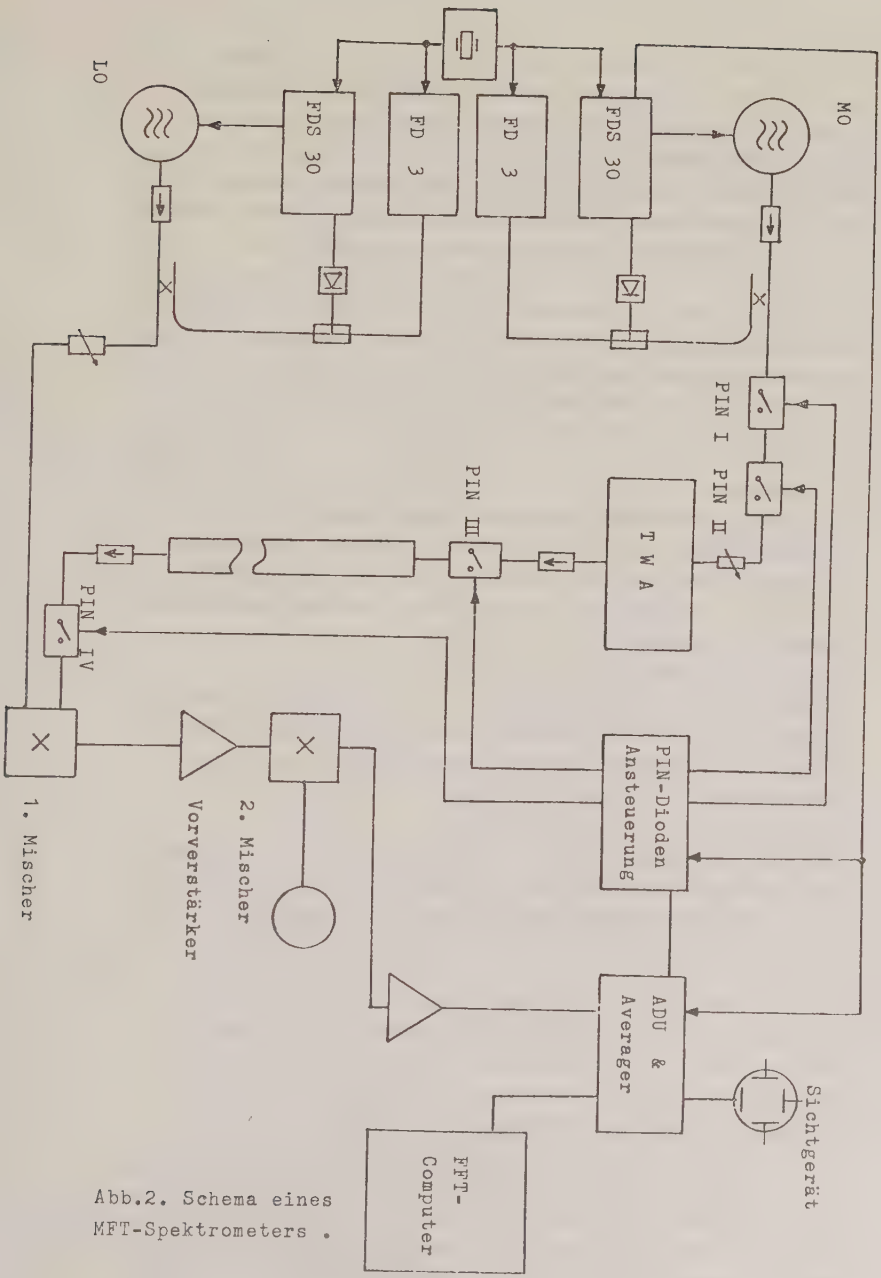


Abb.2. Schema eines MFT-Spektrometers .

Ein Sichtgerät erlaubt während der Messung die Beobachtung der gemittelten Daten. Der FFT-Computer übernimmt schließlich die Daten und führt die Fouriertransformation durch.
Nicht eingezeichnet in Abb. 2 sind das Vakuumsystem sowie das Kühlsystem,da sie im Vergleich zum konventionellen Stark-Spektrometer keine Besonderheiten aufweisen.

Ein derartiges Spektrometer ist technisch aufwendig. Es sind daher schon früher Methoden zur Sättigung angewandt worden,die einfacher zu realisieren waren. Es sind dies das Frequenzumtast-Verfahren und die Stark-Impuls-Methode (13,9,1o,14) .

Beim ersten Verfahren legt man die Frequenz eines Mikrowellengenerators mittlerer Leistung in die Nähe der zu untersuchenden Absorptionsfrequenz. Durch einen kurzen Impuls wird der Generator auf die Absorptionsfrequenz kurzzeitig umgetastet. Der Übergang wird in der kurzen In-Resonanz-Phase schon bei geringer Leistung gesättigt. Wird auf die Ausgangsfrequenz zurückgeschaltet, beginnt die Probe zu emittieren.Das Emissionssignal mischt nun mit der Mikrowellenstrahlung des Generators an einer normalen Detektordiode auf eine beobachtbare Frequenz $|f_{Generator} - f_{Emission}|$ ab.

Bei der Starkimpulsmethode bleibt dagegen die Frequenz des Mikrowellengenerators fest. Die kurzzeitige Resonanz wird hier durch einen Starkimpuls, der die Frequenz der Absorption verschiebt, erreicht.

Vorteil beider Methoden ist ihr geringer apparativer Aufwand. Wegen der geringen Leistung des Mikrowellengenerators kann man jedoch nur einzelne Linien oder nah beieinanderliegende Gruppen von Linien sättigen. Als wesentlicher Nachteil beider Methoden ist zu werten, daß das schwache Emissionssignal ständig von der Strahlung der Quelle überlagert wird. Dadurch verschlechtert sich das Signal/Rauschverhältnis gegenüber der Impulsspektroskopie erheblich. Dagegen bleibt die verbesserte Auflösung bei beiden Methoden erhalten.

2.3 Aufgabenstellung

Wie aus dem bisher gesagten ersichtlich ist, ist der Analog-Digital-Wandler und der nachfolgende Averager ein zentrales und kritisches Element des Systems. Sie bilden mit der PIN-Dioden-Ansteuerung, die sowohl das Experiment als auch die Datenaufnahme steuert, eine Einheit. Entwicklung, Bau und Erprobung dieser Komponenten standen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Die Geräte werden in Abschnitt 4 beschrieben.

Zur Erprobung wurden u.a. zwei verschiedene Spektrometer aufgebaut. Mit Hilfe des ersten Spektrometers wurden Fouriertransformspektren nach der Starkimpulsmethode aufgenommen. Das zweite Spektrometer war ein Mikrowellenimpulsspektrometer, das zur quantitativen Bestimmung von Substanzen in Gasmischungen geeignet war. Die Resultate dieser Messungen werden in Abschnitt 5 beschrieben.

3. Zur Theorie der gepulsten MFT-Spektroskopie

3.1 Der klassische Absorptionskoeffizient

Kohärente Emission ist nur möglich, wenn das System molekularer Rotatoren vorher durch Absorption in einen geeigneten Ausgangszustand gebracht wurde. Es muß daher zuerst das Absorptionsverhalten betrachtet werden.

Der Absorptionskoeffizient γ ist durch

$$\frac{dW}{W} = - \gamma \, dz \qquad (3.1)$$

definiert. In der Mikrowellenspektroskopie ist γ sehr klein, so daß neben

$$W(z) = W_o \exp (-\gamma z) \qquad (3.2)$$

auch

$$W(z) = W_o - W_o \gamma z \qquad (3.3)$$

und $$\Delta W = W_o \gamma z \qquad (3.3)$$
gilt.
Diese Annahme eines Gases geringer optischer Dichte wird auch weiterhin gemacht.
Die Wirkung eines elektrischen Felds auf Materie wird klassisch durch die Polarisation beschrieben. Das elektrische Feld bewirkt in der Materie eine Ladungsverschiebung. Das dadurch in der Volumeneinheit erzeugte Dipolmoment, die Polarisation, erzeugt ein Gegenfeld, um das das ursprüngliche Feld geschwächt wird.

$$E_o = E + 4\pi P \qquad (3.4)$$

Die Abschwächung des Feldes bedeutet jedoch noch keine Energieabsorption. Die in der Zeiteinheit absorbierte Energie im Volumenelement dV ist

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} i\, E\, dt \qquad (3.5)$$

Dabei ist i die im Volumenelement wirksame Stromdichte. Die Änderung der Polarisation bedeutet einen Ladungsfluß

$$i = \frac{dP}{dt} \qquad (3.6)\,,$$

so daß

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \frac{dP}{dt} E\, dt \qquad (3.7)\,.$$

Es sei nun in ∂V

$$E = E_o \cos(\omega t) \qquad (3.8)$$

und
$$P = P_o \cos(\omega t - \phi) \qquad (3.9)$$
$$= P_o \cos\phi \cos(\omega t) + P_o \sin\phi \sin(\omega t)$$
$$= P_r \cos(\omega t) - P_i \sin(\omega t) \qquad (3.10)$$

Dabei ist eine mögliche Retardierung der Polarisation in bezug auf das Feld durch die Phase ϕ berücksichtigt.

Mit Gl. 3.7 ergibt sich daher:

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \omega\{ -P_r \sin(\omega t) - P_i \cos(\omega t)\} E_o \cos(\omega t) dt \qquad (3.11)$$

$$= \frac{\omega^2}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} P_r E_o \sin(\omega t) \cos(\omega t)\, dt + \frac{\omega^2}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} P_i E_o \cos^2(\omega t)\, dt \qquad (3.12) .$$

Der erste Summand in Gl. 3.12 verschwindet. Das bedeutet, daß die Energieabsorption allein durch den retardierten Anteil der Polarisation beschrieben wird. Es ergibt sich:

$$\frac{\partial W}{\partial V} = \frac{\omega P_i E_o}{2} \qquad (3.13)$$

Für die in das Volumenelement einströmende Leistung kann man setzen:

$$W = \langle E^2 \rangle = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi \frac{\omega}{\omega}} E_o \cos(\omega t)\, dt \qquad (3.14)$$

$$= E_o^2$$

Damit kann man Gl. 3.13 umformen:

$$\frac{\partial W}{\partial z} = \iint_{F_{x,y}} \frac{\omega P_i}{2 E_o} W \, dx \, dz \qquad (3.15)$$

Wegen der Annahme geringer optischer Dichte ist P_i über z konstant, und falls W über die Einheitsfläche $F_{x,y} = 1$ ebenfalls konstant ist, ergibt sich:

$$\frac{\partial W}{\partial z} = F_{x,y} \frac{\omega P_i W}{2 E_o} = \frac{\omega P_i W}{2 E_o} = -\gamma W \qquad (3.16)$$

und im Vergleich mit Gl. 3.1:

$$\gamma = -\omega \frac{P_i}{2 E_o} \qquad (3.17)$$

Will man den zeitlichen Verlauf des Absorptionsvorgangs beschreiben, so muß die Zeitabhängigkeit der makroskopischen Polarisation bekannt sein. SCHWENDEMANN und PICKETT (18) wiesen darauf hin, daß die Beschreibung sinnvoll in drei verschiedenen Zeitskalen erfolgt:

- Die Kurzzeitskala beschreibt Vorgänge in der Größenordnung der Periode der Mikrowellenstrahlung. Die Kurzzeitskala beschreibt die direkte Wechselwirkung der Strahlung mit den einzelnen,isolierten Molekülen, da Stoßprozesse in ihr nicht berücksichtigt werden müssen. Die Meßapparatur kann den Vorgängen in der Kurzzeitskala nicht folgen, so daß alle Meßwerte über viele Perioden der Strahlung gemittelt sind.

- Die Relaxationszeitskala beschreibt die Vorgänge die in der Größenordnung der mittleren Zeitintervalle zwischen zwei Stößen liegen, vor allem also die Auswirkung der Molekülstöße selber. Die Relaxationszeitskala beschreibt in diesem Sinn Systemeigenschaften.

- Die Langzeitskala ist dagegen für den stationären Zustand (steady state) maßgebend,der sich nach einiger Zeit eingestellt hat. Die konventionelle Mikrowellenspektroskopie mißt quasi in dieser Langzeitskala.

In Gl. 3.1o beziehen sich die Sinus- und Cosinusterme auf die Kurzzeitskala. Dagegen sind P_i und P_r langsam sich ändernde Größen, die im steady State konstante Werte annehmen.

Obwohl auch in der klassischen Beschriebung mit der phänomenologische Größe der Polarisation gewisse mechanistische Vorstellungen verbunden waren, konnte sie dennoch den Prozeß der Energieabsorption nicht erklären. Eine quantitativ richtige Beschreibung des Absorptionsvorgangs liefert erst die Quantenmechanik. Die Wechselwirkung der elektromagnetischen Strahlung mit dem isolierten Molekül wird durch die zeitab-

hängige Störungsrechnung beschrieben. Die Erweiterung auf eine Vielzahl identischer Absorber wird durch besondere Formulierungen der zeitabhängigen Störungsrechnung, wie z.B. den häufig angewandten Dichtematrixformalismus, erreicht. Mit ihnen lassen sich die makroskopisch beobachtbaren Größen, wie etwa die Polarisation, berechnen. Auf diese Ansätze soll jedoch hier nicht weiter eingegangen werden. Es sei dazu auf die umfangreiche Orginalliteratur verwiesen (9, 1o, 19-25).

Als Resultat der quantenmechanischen Rechnungen erhält man einen Satz von drei gekoppelten Differentialgleichungen, durch die die beiden Komponenten der Polarisation und die Besetzungszahldifferenz des Zweiniveausystems miteinander verknüpft sind. Sie werden als optische Blochgleichungen bezeichnet und sind das elektrische Analogon zu den magnetischen Blochgleichungen der NMR.

3.2 Die optischen Blochgleichungen

Die gesuchte Zeitabhängigkeit der Polarisation ergibt sich aus den optischen Blochgleichungen. Sie beschreiben die Systemeigenschaften in der Relaxationszeitskala, d.h. höherfrequente Terme sind in den Blochgleichungen schon vernachlässigt (2o, 25, 18). Sie lauten:

$$\frac{\partial P_r}{\partial t} = -\frac{P_r}{T_2} - \Delta\omega\, P_i \qquad (3.18)$$

$$\frac{\partial P_i}{\partial t} = \Delta\omega\, P_r - \frac{P_i}{T_2} - \kappa^2 \varepsilon \frac{\hbar \Delta N}{4}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{\hbar \Delta N}{4}\right) = \varepsilon\, P_i - \frac{\hbar}{4}\frac{(\Delta N - \Delta N_0)}{T_1}$$

Wegen der Annahme geringer optischer Dichte muß man die elektrische Feldstärke über z als annähernd

konstant ansehen, so daß die Blochgleichungen in ein System gewöhnlicher linearer Differentialgleichungen übergehen.
Die Effekte der Molekülstöße wurden in die Blochgleichungen phänomenologisch eingeführt. Dennoch kommen den beiden Relaxationszeiten T_1 und T_2 für die Interpretation der Stoßvorgänge große Bedeutung zu.
In T_1 werden alle Stöße erfaßt, die zu einer Änderung der Besetzungszahlen der beiden durch das Feld verknüpften Energieniveaus a und b führen. Dabei zählen Übergänge $a \rightarrow b$ bzw. $b \rightarrow a$ für die Differenz ΔN doppelt, Übergängen zu anderen Energieniveaus kommt hingegen nur einfaches Gewicht zu.

$$\frac{1}{T_1} = 2\,\Gamma^i + \Gamma^e \qquad (3.19)$$

Γ^i = Rate der internen Übergänge $a \rightarrow b$, $b \rightarrow a$.
Γ^e = Rate der Übergänge aus dem Energieniveaupaar.

Solche Stöße zerstören selbstverständlich auch die Polarisation P_r und P_i , tragen daher auch zu T_2 bei. Daneben sind aber auch Stöße zu berücksichtigen bei denen lediglich die relative Phase der molekularen Wellenfunktion geändert wird. Derartige adiabatische Stöße zerstören nur die Kohärenz des Ensembles, damit P_r und P_i, nicht aber ΔN.

$$\frac{1}{T_2} = \Gamma^i + \Gamma^e + \Gamma^a \qquad (3.20)$$

Γ^a = Rate der adiabatischen Stöße.

Aus dem Verhältnis von T_1 und T_2 kann man Schlüsse auf die Häufigkeit der einzelnen Stoßprozesse ziehen:

a) $\Gamma^i \gg \Gamma^e$ und Γ^a : $T_2/T_1 \rightarrow 2$

Dieser Fall wurde beim Inversionsduplett des NH_3 beobachtet. In Folge der großen Abstände zwischen

den Rotationsniveaus kommt es seltener zu Stößen, die aus dem Energieniveaupaar herausführen.

b) $\Gamma^e \gg \Gamma^i$ und Γ^a : $T_2/T_1 \approx 1$

Dies ist der gewöhnliche Fall, wenn das Energieniveausystem genügend dicht ist.

c) $\Gamma^a \gg \Gamma^i$ und Γ^e : $T_2/T_1 \to 0$

Adiabatische Stöße sind unter den Bedingungen der Mikrowellenspektroskopie stets wesentlich seltener als die inelastischen Stöße. Der Fall c wurde daher noch nicht gefunden.

3.3 Lösungen der optischen Blochgleichungen

Allgemeine Lösungen für Gl. 3.18 lassen sich in geschlossener Form nicht angeben. In jedem Experiment geht man jedoch von speziellen Rand- und Nebenbedingungen aus. Für diese lassen sich in der Regel einfachere Lösungen angeben. Beispiele für solche vereinfachenden Nebenbedingungen sind : $T_1 = T_2, \Delta\omega = 0$ oder, für den steady State, $t \to \infty$.
Im folgenden wird die Annahme $T_1 = T_2 = T$ gemacht. Außerdem sei T so klein, daß die Dopplerverbreiterung gegenüber der Stoßverbreiterung vernachlässigt werden kann. Die Lösungen sollen für das Beispiel der in Abschnitt 5 beschriebenen Starkimpuls-Experimente durchgeführt werden. Dabei gelten folgende Randbedingungen:

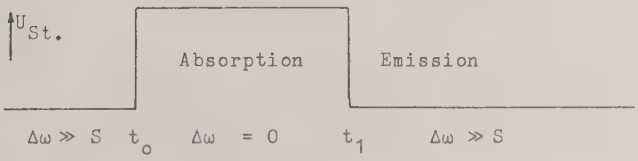


Abb.3. Schema der Randbedingungen eines Starkimpulsexperiments. (S = Sättigungsparamter entsprechend Gl.3.21)

Für Zeiten $t < t_o$ (vergl. Abb. 3) sei das Starkfeld Null und die Strahlung weit aus der Resonanz, so daß gilt:

$$\Delta\omega \gg \{\frac{1}{T^2} + \kappa^2\varepsilon^2\}^{1/2} \qquad (3.21)$$

Zum Zeitpunkt t_o bringt das Starkfeld die Absorption in Resonanz, also $\Delta\omega = 0$. Die eingestrahlte Leistung genüge der Sättigungsbedingung:

$$(2\mu_{ab}\varepsilon T)/\hbar \gg 1 \qquad (3.22)$$

Schließlich wird das Starkfeld zum Zeitpunkt t_1 wieder Null. Die Polarisation und ΔN relaxieren zum Ausgangszustand.

Die exakten Lösungen für den Fall $\Delta\omega = 0$ lauten (22):

$$P_r(t) = P_r(t_o)\, e^{-t/T_2}$$

$$P_i(t) = \frac{\hbar N_o \kappa^2 \varepsilon}{4 T_2} \frac{e^{-t/T}(\cos\kappa\varepsilon t - \{\kappa\varepsilon T_1 + 0\}\sin\kappa\varepsilon t) - 1}{(1/T_2)^2 + (T_1/T_2)\kappa^2\varepsilon^2}$$

$$+ e^{-t/T}\{P_i(t_o)(\cos\kappa\varepsilon t - \Theta\sin\kappa\varepsilon t)$$

$$+ 1/4\hbar\kappa(\Delta N_o - \Delta N(t_o))\sin\kappa\varepsilon t\}$$

$$\frac{\hbar\kappa\Delta N(t)}{4} = \frac{\kappa\hbar\Delta N_o}{4}\{\frac{(T_1/T_2)\kappa^2\varepsilon^2 e^{-t/T}\{\cos\kappa\varepsilon t + (1/\kappa\varepsilon T)\sin\kappa\varepsilon t\}}{(1/T_2)^2 + (T_1/T_2)\kappa^2\varepsilon^2}$$

$$+ \frac{(1/T_2)^2}{(1/T_2)^2 + (T_1/T_2)\kappa^2\varepsilon^2}\}$$

$$+ e^{-t/T}\{P_i(t_o)\sin\kappa\varepsilon t - 1/4\,\hbar\kappa\{N_o - N(t_o)\}\}$$

$$x\,(\cos\kappa\varepsilon t + \Theta\sin\kappa\varepsilon t) \qquad (3.23)$$

Dabei ist in Gl. 3.23 zur abgekürzten Schreibweise gesetzt worden:

$$1/T = 1/2(\ 1/T_1 + 1/T_2) \qquad (3.24)$$

und $$\Theta = (1/2\kappa\varepsilon\ )(1/T_2 - 1/T_1) \qquad (3.25)$$

Für den Fall $T_1 = T_2 = T$ ist Θ gleich Null.

Die Gleichungen 2.23 vereinfachen sich weiterhin, wenn man als Anfangsbedingung vom thermischen Gleichgewicht im strahlungsfreien Zustand ausgeht. Es gelten dann:

$$P_i(t_o) = P_r(t_o) = 0 \quad \text{und} \quad \Delta N(t_o) = \Delta N_o \ ,$$

$$P_r(t) = 0 \qquad (3.26)$$

$$P_i(t) = \frac{\hbar\kappa^2\varepsilon\ \Delta N_o}{4T}\ \frac{e^{-t/T}\ (\ \cos\kappa\varepsilon t - \kappa\varepsilon T\ \sin\kappa\varepsilon t) - 1}{(1/T)^2 + \kappa^2\varepsilon^2}$$

$$\Delta N(t) = \Delta N_o\ \frac{\kappa^2\varepsilon^2\ \ e^{-t/T}(\ \cos\kappa\varepsilon t + (1/\kappa\varepsilon T)\sin\kappa\varepsilon t) + 1/T^2}{(1/T)^2 + \kappa^2\varepsilon^2}$$

Wegen der Voraussetzung $\kappa\varepsilon T \gg 1$ (Gl. 3.22) ergibt sich eine weitere Vereinfachung:

$$P_r(t) = 0 \qquad (3.27)$$

$$P_i(t) = -\ 1/4\ \hbar\ \kappa\Delta N_o\ \ e^{-t/T}\ \sin\kappa\varepsilon\ t$$

$$\Delta N(t) = \Delta N_o\ e^{-t/T}\ \cos\kappa\varepsilon\ t$$

und für Zeiten $t < T$

$$P_r(t) = 0 \qquad (3.28)$$

$$P_i(t) = -\ 1/4\ \hbar\kappa\ \Delta N_o\ \sin\kappa\varepsilon\ t$$

$$\Delta N(t) = \Delta N_o\ \cos\kappa\varepsilon\ t$$

Die Gleichungen 3.28 lassen sich nun leicht diskutieren. Zunächst erkennt man, daß der Imaginärteil der Polarisation, der für die Absorption bestimmend ist, und die Besetzungszahldifferenz um 90° phasenverschoben sind. Für eine Impulsdauer von:

$$t = \pi/\kappa\varepsilon$$

ergeben sich $P_i = 0$ (π - Puls)

$$\Delta N = -\Delta N_o \qquad (3.29)$$

Wärend der π-Puls eine Inversion der Besetzungszahl bei Polarisation Null liefert, produziert der entsprechende $\pi/2$-Puls eine maximale Polarisation bei Gleichbesetzung der Energieniveaus:

$$t = \pi/2\kappa\varepsilon$$

($\pi/2$-Puls) $P_i = -1/4\ \hbar\kappa\ \Delta N_o$ (3.30)

$$\Delta N = 0$$

Da für die Stärke des nachfolgenden Emissionssignals die Polarisation am Ende des Impulses und nicht die Besetzungszahldifferenz maßgebend ist, wählt man zur Erzeugung eines maximalen Emissionssignals einen $\pi/2$- Puls.
Bei den Starkimpulsexperimenten ist die Erzeugung "echter" $\pi/2$-Impulse häufig aus folgenden Gründen nicht möglich:

- Ist die eingestrahlte Leistung nicht hoch genug, dann ist die Annahme aus Gl. 3.22 nicht erfüllt. In diesem Fall kann man jedoch $P_i(t_1)$ aus Gl. 3.26 berechnen.
- Die Amplitude des elektrischen Feldes der Mikrowellen und damit auch die Mikrowellenleistung ist über den Querschnitt des Hohlleiters nicht konstant. Es gilt vielmehr für die TE_{10}- Mode:

$$E^2(x,y,z) = E_o^2 \sin\{\frac{\pi\, y}{a}\} \cdot e^{-\beta z} \qquad (3.31)$$

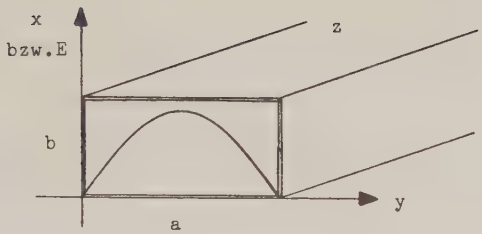


Abb.4. Feldstärkenverlauf der TE_{10}-Mode im Rechteckhohlleiter

In Gl. 3.31 wurde durch den Term exp(-ßz) auch die Eigenabsorption des Hohlleiters berücksichtigt. Diese macht sich jedoch erst bei langen Zellen störend bemerkbar. Die Integration über die Feldverteilung im Hohlleiter ergibt unter den gleichen Voraussetzungen die zu Gl. 3.28 führen:

$$P_i = - 1/4 \; \pi \kappa \Delta N_o \; J_1(\kappa \varepsilon_0 \tau) \qquad (3.32)$$

wobei $J_1(\kappa \varepsilon_0 \tau)$ die Besselfunktion erster Ordnung bedeutet.
Schließlich verliert die Voraussetzung $\Delta\omega = 0$ und damit auch Gl. 3.23 ff ihre Gültigkeit, wenn die Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle mit zu berücksichtigen sind, oder wenn die Starkspannung nicht exakt eingestellt ist. Letzteres wird z.B. eine Folge von Starkfeldinhomogenitäten sein.
Trotz all dieser Einschränkungen bleibt das Konzept der $\pi/2$- bzw. der π-Impulse soweit erhalten, daß die Polarisation in Abhängigkeit von der Impulslänge deutliche Maxima und Minima durchläuft. Die erhaltene Polarisation nach einem $\pi/2$-Impuls wird jedoch schwächer sein als nach Gl. 3.30 zu erwarten ist.

Es soll jetzt das transiente Emissionssignal berechnet werden, das nach Abschalten des Starkimpulses beobachtet werden kann. Für Zeiten $t > t_1$ ist die wirksame Feldstärke sehr klein. Das transiente Emissionssignal er-

gibt sich daher aus den Lösungen der Blochgleichungen für die Nebenbedingung $\varepsilon = 0$. Diese lauten(22):

$$P_r = e^{-(t-t_1)/T_2} \{P_r(t_1)\cos(\Delta\omega\ (t-t_1)) - P_i(t_1)\sin(\Delta\omega\ (t-t_1))\}$$

$$P_i = e^{-(t-t_1)/T_2} \{P_i(t_1)\cos(\Delta\omega\ (t-t_1)) + P_r(t_1)\sin(\Delta\omega\ (t-t_1))\}$$

$$\Delta N = \Delta N_o + (\Delta N(t_1) - \Delta N_o)\, e^{-(t-t_1)/T_1} \qquad (3.33)$$

Die relaxierende Polarisation habe entsprechend Gl.3.1o die Form:

$$P(t) = P_r\cos(\omega t - kz) - P_i\sin(\omega t - kz) \qquad (3.34)$$

$$E(t) = E_r\cos(\omega t - kz) - E_i\sin(\omega t - kz) \qquad (3.35)$$

sei das zugehörige elektrische Feld.
MC GURK, SCHMALZ und FLYGARE haben gezeigt (2o), daß, wiederum für den Fall geringer optischer Dichte, gilt:

$$\frac{\partial E_i}{\partial z} = \frac{2\pi\omega}{c} P_i$$

$$\frac{\partial E_r}{\partial z} = \frac{2\pi\omega}{c} P_r \qquad (3.36)$$

Wobei c die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.
Integriert man über die Zellänge l ergibt sich:

$$E_i = (2\pi\ \omega\ l/c)\ P_i$$

$$E_r = (2\pi\ \omega\ l/c)\ P_r \qquad (3.37)$$

Setzt man in Gl. 3.33 als Anfangsbedingungen die Komponenten der Polarisation zum Ende eines $\pi/2$- Pulses ein so erhält man :

$$P_r(t) = e^{-(t-t_1)/T_2} \{1/4\hbar\kappa\Delta N_o \sin(\Delta\omega(t-t_1))\}$$

$$P_i(t) = e^{-(t-t_1)/T_2} \{-1/4\hbar\kappa\ \Delta N_o \cos(\Delta\omega(t-t_1))\}$$

Setzt man Gl. 3.38 in Gl. 3.37 und diese in Gl. 3.35, so ergibt sich das von den Molekülen emittierte Feld:

$$E(t) = \frac{\pi\,\omega\,l\,\mu\,\Delta N_o\,\kappa}{c}\, e^{-(t-t_1)/T_2}\, \sin\{\omega_o(t-t_1)-kz+\omega t_1\}$$

Die Terme ωt haben sich im Argument der Sinusfunktion aufgehoben. D.h. die Moleküle emittieren Strahlung mit der Frequenz f_o. Unter Berücksichtigung von Gl. 3.3o ergibt sich als vereinfachte Schreibweise:

$$E(t) = \frac{4\omega\,\pi\,l}{c}\, e^{-(t-t_1)/T_2}\, P_i\, \sin\{\omega_o(t-t_1)-kz+\omega t_1\} \qquad (3.38)$$

Das von den Molekülen emittierte Feld mischt im Empfangsmischer multiplikativ mit dem eingestrahlten Mikrowellenfeld. Beobachtet wird nur das Differenzsignal, so daß sich ergibt (t_1 wurde gleich Null gesetzt, um die Formel zu vereinfachen und den Vergleich zu den in der Literatur gebräuchlichen Formulierungen zu vereinfachen):

$$S(t) = \frac{8\pi\,\beta\,\omega\,l}{c}\, \varepsilon_o\, P_i\, e^{-t/T_2}\, \cos(\Delta\omega t - kz) \qquad (3.39)$$

wobei ε_o die Feldstärke der eingestrahlten Mikrowelle und β der Konversionsfaktor der Diode ist.

4. Das Datenerfassungssystem (ADU und Mittelwertbilder)

4. 1 Anforderungen

Das Datenverarbeitungssystem muß hinsichtlich der Bandbreite,der Verarbeitungsgeschwindigkeit,der Genauigkeit der Analog-Digital-Wandlung sowie der Speicherlänge möglichst gute Werte aufweisen. Die genannten Anforderungen schließen sich jedoch in ihren Extremen gegenseitig aus, so daß, beim heutigen Stand der Technik, Kompromisse unumgänglich sind.

Will man einen möglichst großen Frequenzbereich gleichzeitig erfassen,muß der ADU eine möglichst große Bandbreite aufweisen. Nach dem Abtasttheorem von NYQUIST muß die Abtastfrequenz doppelt so groß sein wie die höchste vorkommende Frequenzkomponente. Die Grenze liegt heute etwa bei Taktfrequenzen von 1oo MHz.

Um eine gute Rauschbereinigung zu erreichen,muß man in der Zeiteinheit möglichst viele Interferogramme aufaddieren können. Die Impulsfolgefrequenz des Experiments muß also möglicht groß sein. Die obere Grenze wird durch die Relaxationszeit T_2 bestimmt. Im üblichen Druckbereich liegt sie bei etwa 2oo KHz. Die Additionszeit eines neuaufgenommenen Signals zum Speicherinhalt ist daher etwa 5 µsec. Wieviel Zeit dabei für die einzelen Speicherzelle zu Verfügung steht, hängt von der Speicherlänge ab. Bei tausend Speicherplätzen bleibt für die einzelne Addition nur ca. 5 nsec übrig. Derartig schnelle Speicher sind in ECL-Technologie verfügbar. Jedoch ist wegen der hohen Verlustleistung der Integrationsgrad gering. Der gesamte Speicher würde damit aufwendig, störempfindlich und nicht zu letzt teuer.

Um den Multiplexvorteil und die gute Auflösung des Verfahrens ausnutzen zu können,muß der Speicher möglichst groß sein. Dies wurde schon in Abschnitt 2.1 beschrieben.

4.2 Das Konzept des digitalen Averagers

Bei der hohen geforderten Arbeitsgeschwindigkeit ist eine Reduktion des Signalflusses unumgänglich. Diese muß schon bei der Digital-Analog-Wandlung beginnen.
Es wurde daher als ADU ein schneller Komparator verwandt, der das Eingangssignal mit einer konstanten Referenzspannung (z.B. null Volt) vergleicht. Ein derartiger 1-Bit-ADU ist für Signale, deren Signal/Rausch-Verhältnis kleiner als S/N = 1 ist,ausreichend (26, 27). Die hohe Auflösung und Genauigkeit wird erst durch den sich anschließenden Mittelungsprozeß erreicht.
Ein 1-Bit-ADU vereinfacht die Verarbeitung des digitalisierten Signals wesentlich. So genügt als erster Zwischenspeicher ein N-Bit-Schieberegister, wobei N die gewünschte Speicherlänge ist. Die Addition des Schieberegisterinhalts zum Inhalt des Folgespeichers vereinfacht sich ebenfalls. In der i-ten Schieberegisterstelle liegt eine '1' ,wenn zum Zeitpunkt t_i das Eingangssignal größer als die Referenzspannung war. Dann bedeutet die Addition lediglich eine Incrementierung des i-ten Folgespeichers. Dazu wird jedoch kein Addierer, sondern lediglich ein Vorwärtszähler mit getaktetem Eingang benötigt. Dieser ist nicht nur schneller als ein Addierer,er stellt auch Addiere und Speicher in einem dar.
Man muß jedoch jeder Schieberegisterzelle einen eigenen Zähler zuordnen. Durch eine derartige bitparallele Verarbeitung erhöht sich die mögliche Wiederholrate. Bei serieller Verarbeitung kann diese, auch bei sehr schnellen Systemen, kaum über 2o KHz gesteigert werden (17), da sie dort hauptsächlich von der benötigten Additionszeit bestimmt wird. Bei bitparalleler Verarbeitung sind Wiederholraten von max. 3oo KHz möglich,so daß hier die Relaxationszeit T_2 die obere Grenze bestimmt.

Ein Nachteil der Methode ist,daß die Speicherlänge wegen des großen Aufwands nicht beliebig ausgebaut werden kann. Es wurde daher ein Verfahren angewandt, das es erlaubt,eine größere Anzahl von Meßpunkten aufzunehmen, als es der eigentlichen Speicherlänge entspricht. Dies kann jedoch nicht gleichzeitig erfolgen. Soll z.B. ein Signal mit 1o24 Zeitrasterpunkten aufgenommen werden, so werden zunächst die ersten 128 Punkte gemittelt. Ein Zähler der internen Steuerung unterbricht dazu die Ansteuerung des Schieberegisters nach 128 Impulsen.Nachdem eine genügende Mittelung der ersten 128 Punkte erreicht ist, wird das Meßergebnis dem angeschlossenen Computer übergeben.
Es werden dann die Punkte 129 bis 256 gemittelt.Dazu wird der Schieberegistertakt nun jeweils nach 256 Takten unterbrochen. In analoger Weise können beliebig viele Blöcke mit jeweils 128 Speicherpunkten aufgenommen werden. Durch dieses Blocksampling kann man die Mittelungszeit besser an das vorhandene Signal/Rausch-Verhältnis anpassen. So ist das Signal zu Beginn der Emission wesentlich stärker als zu späteren Zeitpunkten. Daher braucht der erste Block Meßpunkte nicht so häufig gemittelt werden. Umgekehrt würde die Wortlänge des Speichers nicht ausreichen, wollte man die ersten Punkte genau so oft mitteln, wie es zur wirksamen Rauschunterdrückung bei den letzten Meßpunkten notwendig ist. Eine derartig unterschiedliche Mittelungszeit für einzelne Meßblöcke setzt natürlich eine Normalisierung der Meßdaten im Computer voraus.

Abb. 5 zeigt ein Blockschaltbild des Averagersystems. Das Ausgangssignal des 1-Bit-ADUs gelangt direkt zum Eingang des 128-Bit-Schieberegisters. Die parallelen Datenausgänge dieses Registers sind über die Datenübergabegatter A 1.1 bis A 1.128 mit 128 zwölfstufigen Binärzählern verbunden. Die interne Ablaufsteuerung erzeugt nach jedem aufgenommenen Signal einen kurzen

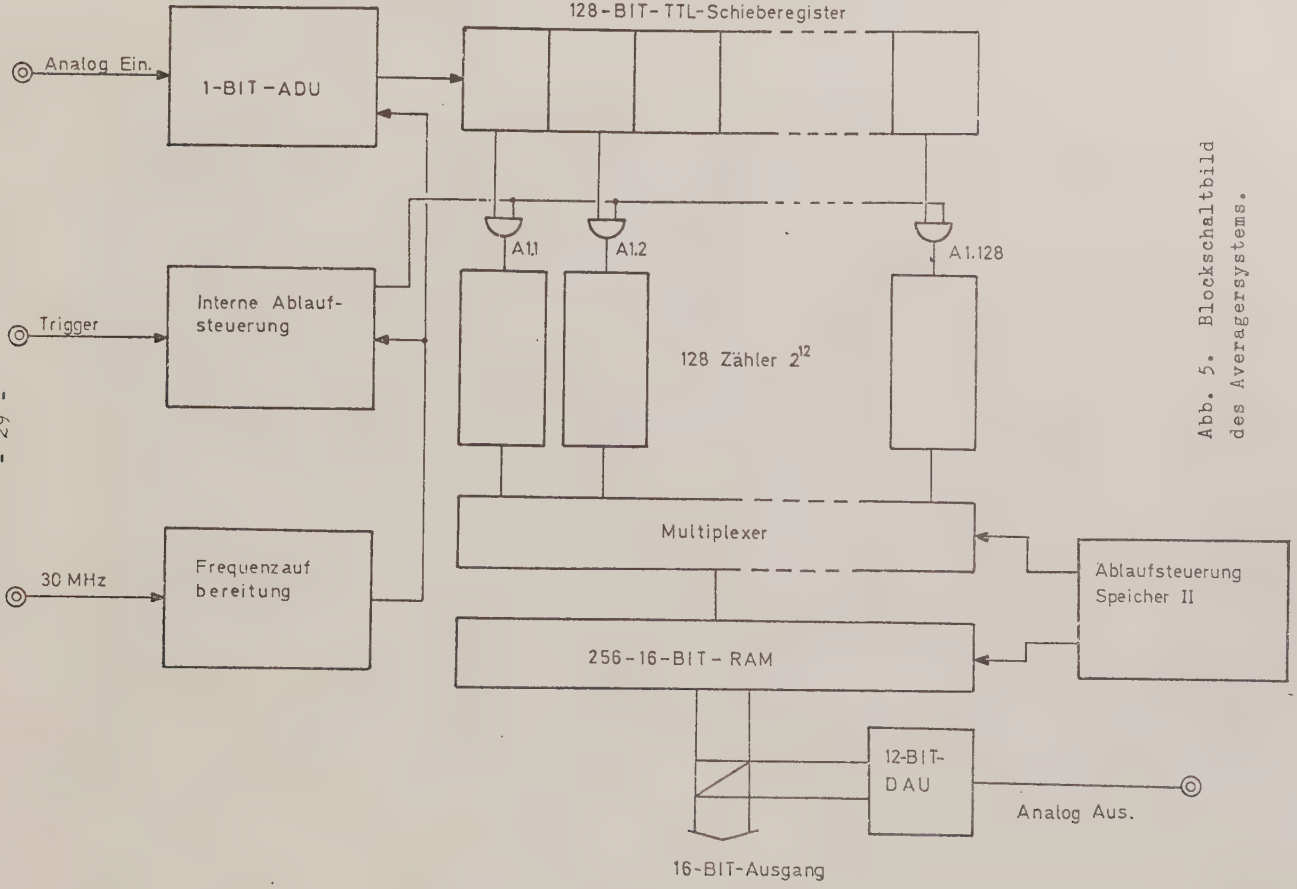


Abb. 5. Blockschaltbild des Averagersystems.

Übergabeimpuls, der den Inhalt des Schieberegisters zum Inhalt der Zähler hinzuaddiert. Die Steuerung liefert auch den Takt für den 1-Bit-ADU und für das Schieberegister. Die dazu benötigte Frequenz, die zu der Systemreferenzfrequenz von 30 MHz phasenstarr gekoppelt sein muß, stammt aus der Frequenzaufbereitung. Es stehen zwölf Frequenzen zwischen 60 MHz und 1.25 MHz, die aus dem 30 MHz-Referenzsignal durch Vervielfachung bzw. Frequenzteilung gewonnen werden, zur Verfügung.

Der, aus den 128 zwölfstufigen Binärzählern aufgebaute, Folgespeicher dient in erster Linie zur Reduktion der Datenflußgeschwindigkeit. Es ergibt sich gleichzeitig eine erste Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnis um den Faktor $2^6 = 64$. Liegt am Eingang des ADUs ein reines Rauschsignal an, so liefern die Zähler bei 1oo KHz Wiederholfrequenz alle 82 msec ein Überlaufsignal. Dies ist nun langsam genug, um es für alle 128 Speicher seriell weiterzuverarbeiten.
Dazu wird das Überlaufsignal der einzelnen Speicher mit Hilfe eines Multiplexers cyclisch abgefragt. Das Resultat dieser Abfrage wird dem Inhalt eines 256x16-Bit großen Schreib-Lesespeichers (Random Acess Memory:RAM) zuaddiert. Dazu muß natürlich der RAM- Inhalt im Abfragecyclus ausgelesen, und einem Addierer zugeleitet werden. Der ganze Vorgang wird durch den Block "Ablaufsteuerung Speicher II " gesteuert.

Durch die cyclische Abfrage erhält man eine einfache Möglichkeit den Mittelungsprozeß ständig auf einem Oszillographen zu beobachten, indem man den Speicherinhalt während des Abfragecyclus ständig einem Digital-Analog-Wandler (12-Bit-DAU) zuführt. Die Cyclusfrequenz ist dabei so hoch, daß man den Speicherinhalt flimmerfrei darstellen kann.
Die Speicherlänge des RAM ist mit 256 Speicherplätzen doppelt so groß wie die Speicherlänge des vorausgegangen Speichers. Er ist daher in zwei Blöcke aufgeteilt worden. Diese können einzeln benutzt werden.

Nach Ablauf des Mittelungsprozesses können sie jedoch auch zu einem Block zusammengefügt werden, so daß ein Signal mit 256 Punkten auf dem Oszillograph dargestellt werden kann. Für die Datenausgabe läßt sich die Cyclusfrequenz so weit herabsetzen, daß der Speicherinhalt über den Analogausgang direkt auf einen normalen x-t-Schreiber gegeben werden kann.

4.3 Die interne Ablaufsteuerung

Abb. 6 zeigt ein detailierteres Schema der internen Ablaufsteuerung. Zu ihrer wichtigsten Aufgabe gehört die Bereitstellung der korrekten Anzahl Taktimpulse für das TTL-Schieberegister (Clock zum TTL-SR), sowie die Erzeugung des Datenübergabeimpulses, der den Inhalt des Schieberegisters den Zählern übergibt. Ein vollständiger Meßcyclus wird durch das Signal Res/Sta eingeleitet. Der Funktionsblock Speicherreset bewirkt auf dieses Signal hin ein Rücksetzen aller Flipflops und Zähler auf einen definierten Anfangszustand. Gleichzeitig werden alle Speicher gelöscht.
Durch die Resetschaltung wird FF 2.1 auf 'Q' ='0' und FF 2.2 auf 'Q' = '1' gesetzt. Daher ist das Gatter N 2.1 zunächst gesperrt, A 2.1 hingegen geöffnet. An A 2.1 liegt als Eingangssignal das TTL-Signal der PIN-Diodenansteuerung. Mit der negativen Flanke dieses Triggersignals, dies entspricht direkt dem Ende des Mikrowellenimpulses, wird über A 2.1 FF 2.1 gesetzt. Dadurch öffnet N 2.1, und über N 2.2 steuert die Taktfrequenz von der Frequenzaufbereitung (Clock von der Frequenzaufbereitung) die "Clock"-Eingänge des TTL-Schieberegisters. Die Schieberegistertakte werden gleichzeitig im programmierbaren Zähler I gezählt und mit dem eingestellten Wert verglichen. Ist dieser erreicht, setzt Zähler I FF 2.1 zurück und sperrt damit die Clockimpulse zum Schieberegister. Gleichzeitig gibt Zähler I das Datenübergabesignal. Das System wartet jetzt auf den nächsten Impuls der PIN-Diodenansteuerung, der FF 2.1 wieder setzt, usw... .

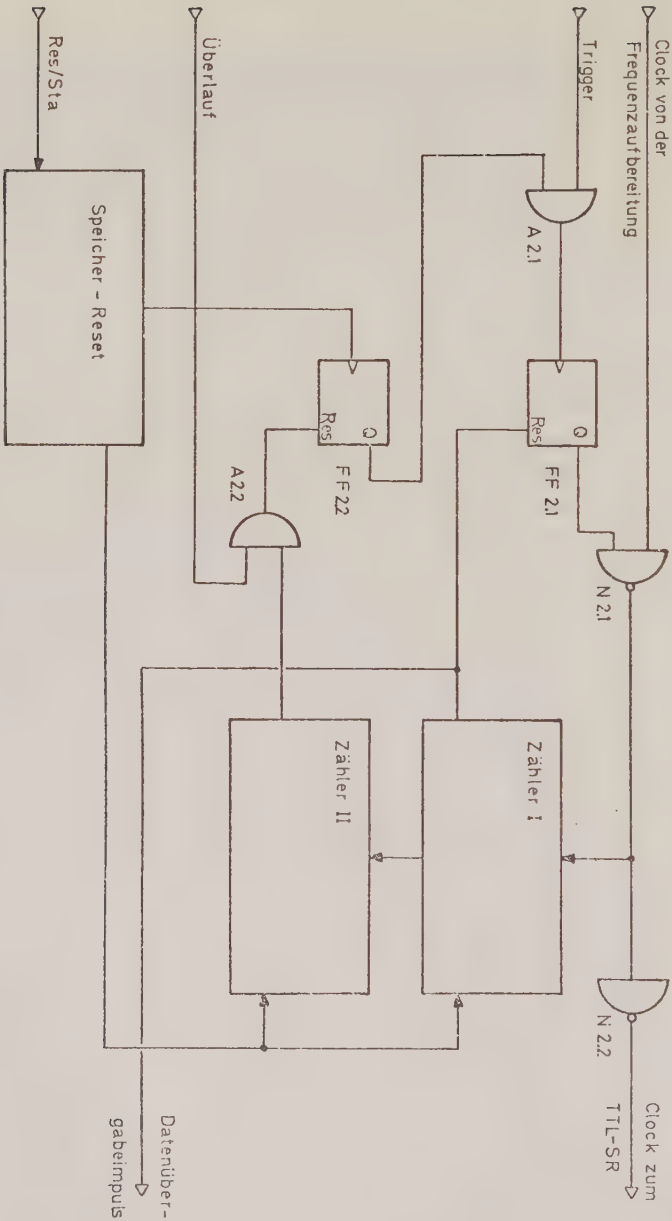


Abb. 6. Blockschaltbild der internen Ablaufsteuerung.

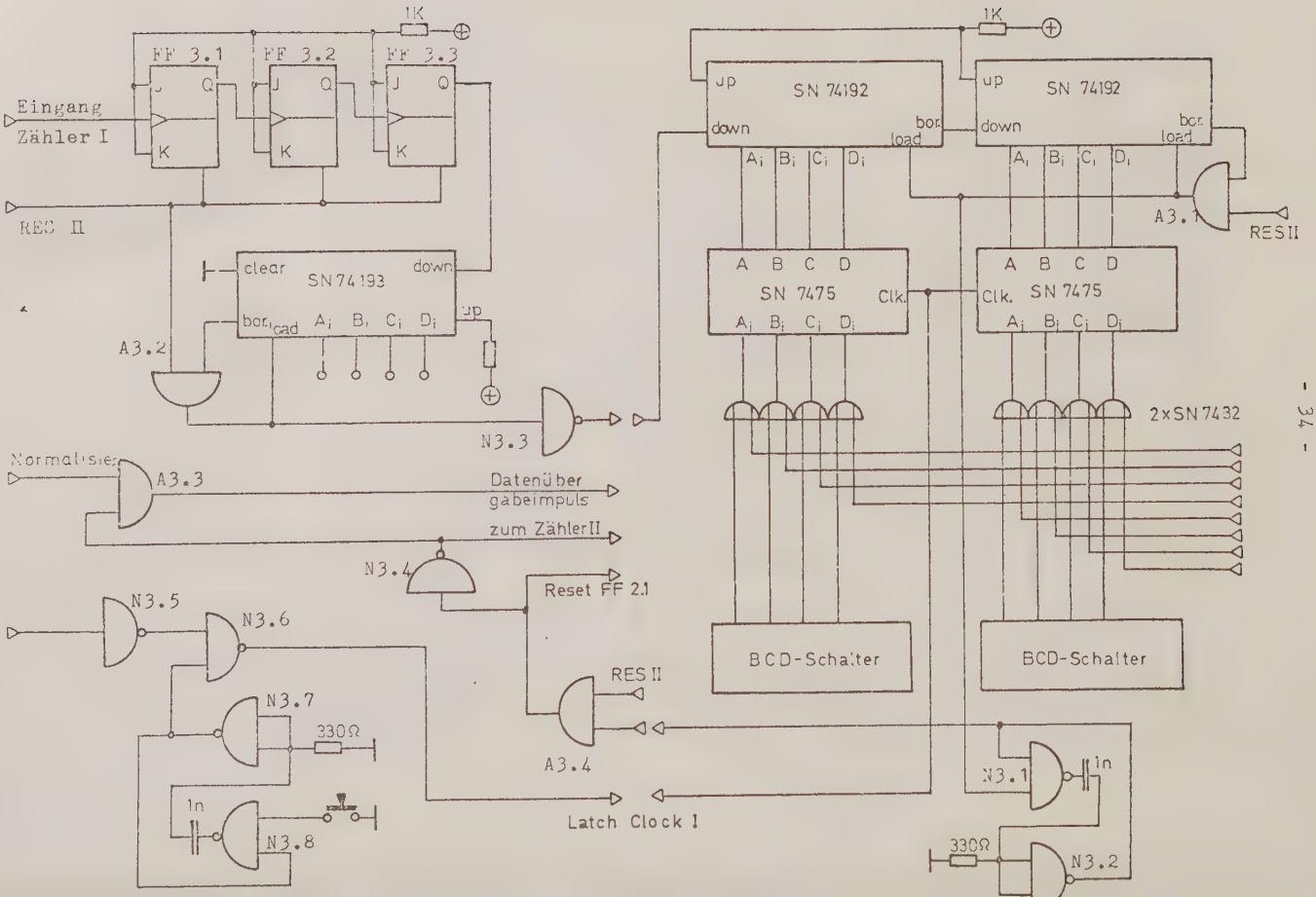
Die Anzahl der Mikrowellenimpulse wird durch den programmierbaren Speicher II gezählt und mit dem eingestellten Wert verglichen. Bei Erreichen der vorgewählten Impulszahl setzt Zähler II über A 2.2 FF 2.2 zurück und sperrt damit A 2.1 für die Triggerimpulse von der PIN-Diodenansteuerung. Die Messung ist damit beendet.
Ist vor Erreichen der gewünschten Impulszahl der Speicher II voll, so wird über den Eingang "Überlauf" die Messung ebenfalls unterbrochen.

4.4 Die programmierbaren Teiler

Abb. 7 und Abb. 8 zeigen die Zähler I und II. Die rechten Seiten dieser Abbildungen sind identisch. Diese Blöcke stellen die eigentlichen programmierbaren Zähler dar. Diese sind auf zwei identischen Leiterplatten untergebracht. Die linke Seite der Abbildungen enthält jeweils die Logik, die diese Zählerblöcke an die spezielle Aufgabe anpaßt.
Die Programmierung der Zähler kann auf zwei Weisen erfolgen:
- computergesteuert, über die Gatter O 3.1 bis O 3.8,
- von Hand, über zweistellige BCD-Schalter.

Durch diese doppelte Einstellmöglichkeit ist zum einen die Benutzung auch ohne Computer möglich, zum anderen ist bei Computerbetrieb eine vollautomatische Steuerung aller Meßparameter möglich. Diese Doppelzügigkeit ist auch bei den meisten übrigen Funktionsschaltern eingehalten.

Die Teiler SN 74192 werden in der Schaltung als Rückwärtszähler benutzt, d.h. sie zählen von dem über die Programmiereingänge eingegebenen Startwert auf Null zurück. Ist der Zählerstand Null erreicht und das Eingangssignal ebenfalls '0' , liefert die IS ein Übertragssignal "borrow". Über das Gatter A 3.1 ,


1K
FF 3.1
FF 3.2
FF 3.3
Eingang
Zähler I
REC II
clear
SN 74193
down
bor.
load
up
A3.2
N3.3
Normalisier
A3.3
Datenüber
gabeimpuls
zum ZählerII
N3.4
Reset FF 2.1
N3.5
N3.6
N3.7
330Ω
1n
N3.8
RES II
A3.4
Latch Clock I
SN 74192
SN 74192
A3.1
RES II
SN 7475
SN 7475
Clk.
2xSN 7432
BCD-Schalter
BCD-Schalter
N3.1
1n
330Ω
N3.2

das dazu dient, die Zähler zu Beginn der Messung mit Hilfe des Signals RES II zu laden, gelangt das Übertragsignal auf die "load"-Eingänge der Zähler und bewirkt, daß diese erneut auf den Startwert gestellt werden. Dieser ist in den 8-Bit-Latch-Speichern SN 7475 gespeichert. Die Übernahme vom Computer bzw. den BCD-Schaltern in die Latchspeicher erfolgt nur kurzzeitig durch das Signal "LatchClock". Dadurch wird verhindert, daß Störsignale auf den Datenleitungen zum Computer wärend der Messung die Zähler beeinflußt.

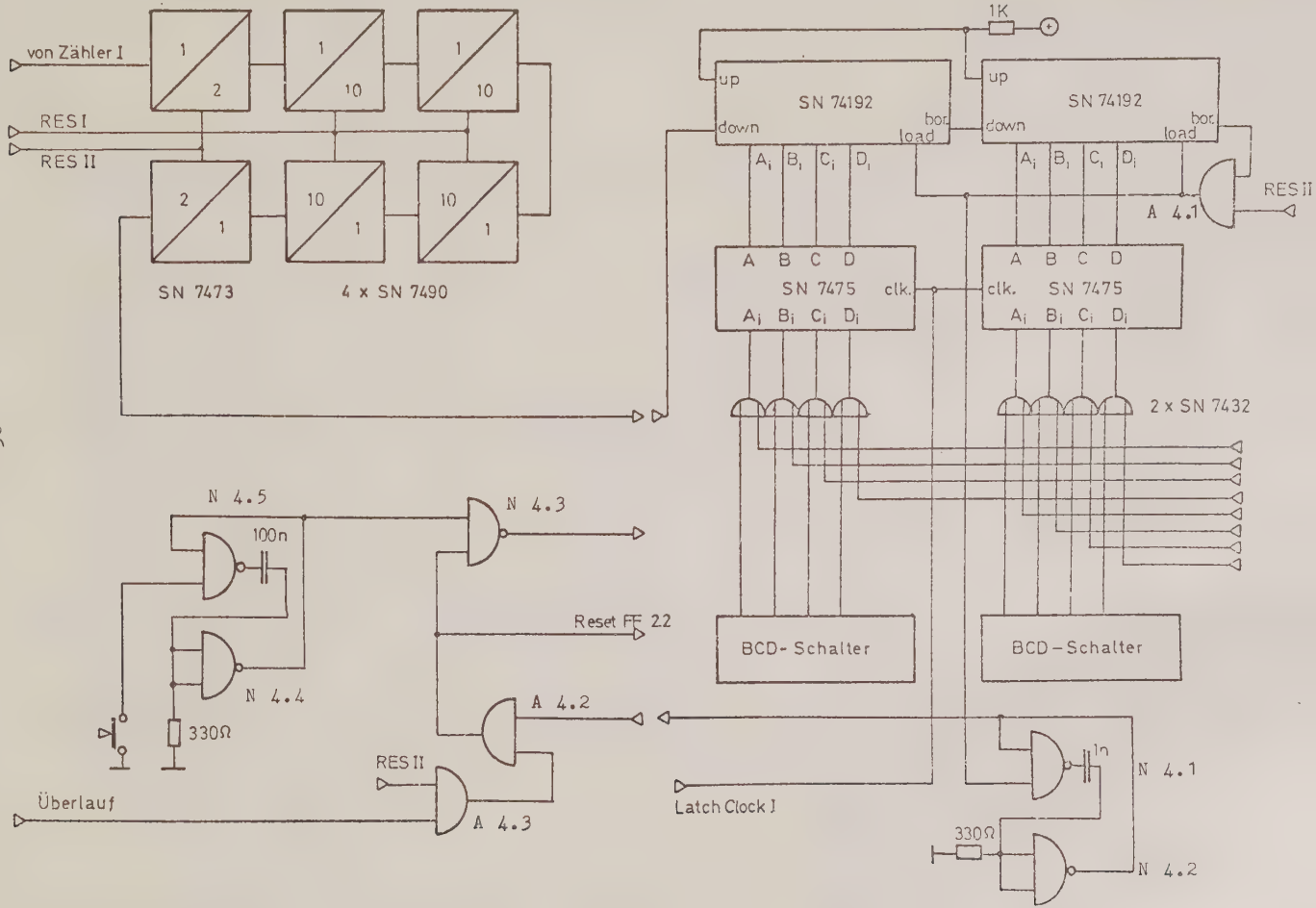
Mit N 3.7 und N 3.8 ist ein Monoflop aufgebaut. Dieses läßt sich über T 3.1 triggern und liefert die Latch-Clock-Signale. Über N 3.3 kann jedoch auch ein entsprechender Impuls vom Computer eingespeist werden.

Eingangssignal für den Zähler I ist das Clock-Signal des TTL-Schieberegisters. Bevor dies jedoch zum programmierbaren Teiler gelangt, wird es noch zweifach vorgeteilt. Dies geschieht zunächst durch die drei Flipflops FF 3.1 bis FF 3.3. Die Teilung um den Faktor 8 paßt sich der Schieberegisterlänge einer einzelnen Speicherplatine an. Wegen der hohen Frequenz, die dieser Vorteiler zu verarbeiten hat, ist er in Schottky-TTL-Technologie ausgeführt (SN 74S121).
Der zweite Vorteiler ist mit der IS SN 74193 aufgebaut. Das Teilerverhältnis ist zwischen 1:1 und 1:16 einstellbar.
Aus dem Teilerverhältnis der drei Teilerblöcke von Zähler I leitet sich die Eingangsverzögerung (Delay) für die Datenaufnahme ab. Es gilt:

$$D = \frac{N}{f}$$

$$N = n\, v_1\, v_2 - 128$$

mit f = Taktfrequenz des Schieberegisters(Samplingfrequenz)
n = Einstellung des programmierbaren Teilers
V_1= Teilerverhältnis Vorteiler 1 (=8)
v_2= Teilerverhältnis Vorteiler 2 (z.Z. = 2)


von Zähler I
RES I
RES II
SN 7473
4 x SN 7490
1K
up
down
SN 74192
bor.
load
A B C D
SN 7475
clk.
BCD- Schalter
BCD – Schalter
2 x SN 7432
A 4.1
N 4.5
100n
N 4.4
330Ω
N 4.3
Reset FF 22
A 4.2
RES II
A 4.3
Überlauf
Latch Clock I
1n
N 4.1
N 4.2

Bei einer Einstellung des programmierbaren Teilers von n = 9 und einer Samplingfrequenz von 6o MHz ergibt sich eine Eingangsverzögerung von 266.7 nsec. Dieser Delay wird mit der Genauigkeit des Referenzsignals eingehalten.

Das Ausgangssignal des Zählers I wird direkt vom Load-Signal abgeleitet. Über das Monoflop N 3.1,N 3.2 wird dieses Signal verlängert. Über A 3.4 wird FF 2.1 zurückgesetzt, über N 3.7 Zähler II und über A 3.4 die Datenübergabegatter A 1.1 bis A 1.128 angesteuert.

Der Zähler II (Scanzähler) besteht aus drei Teilen:
- einem Festteiler 1: 4o ooo (SN 7473 + 4 Stück SN 7490)
- zwei einzeln zuschaltbaren Teilern 1:1o (SN 7490)
- dem programmierbaren Teiler 1: n (n= 1,2,3 ...1oo)

Es sind also Scanzahlen bis 4oo ooo ooo einstellbar. Bezogen auf eine Wiederholfrequenz von 1oo KHz sind damit Mittelungszeiten bis 4ooo sec, entsprechen etwa einer Stund einstellbar.
Zähler II ist jedoch auch abschaltbar. Die Mittelung geht dann solang weiter, bis einer der Speicher überläuft.
Das Ausgangssignal des Zählers II setzt über A 4.2 FF 2.2 zurück. Über A 4.3 wird das Überlaufsignal eingeblendet.

4.5 Die Resetschaltung

Abb. 9 zeigt die Resetschaltung der internen Ablaufsteuerung.Zur Rücksetzung der verschiedenen Teiler, Speicher und Zähler werden zwei gegenphasige Signale RES I und RES II, benötigt. Reset kann mit S 5 von Hand, über N 5.5 vom Computer ausgelöst werden. Eine Autoresetschaltung (N 5.1,N 5.2)liefert nach Einschalten der Versorgungsspannung ebenfalls einen Resetimpuls. Die Leistungsgatter N 5.3 und N 5.4 (SN 744o) sind mehrfach parallel ausgeführt, um das benötigte "FAN OUT" zu erreichen.

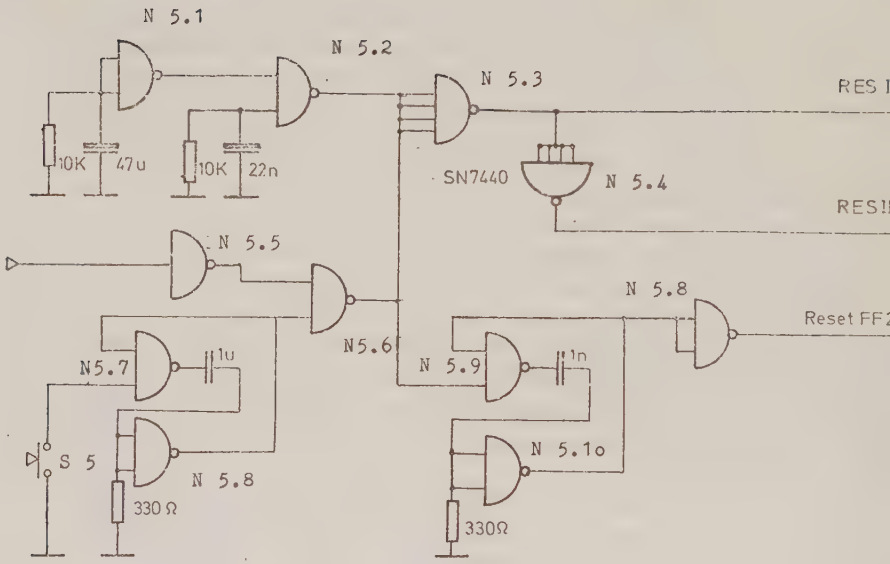


Abb. 9. Schema der Resetschaltung.

Über das Monoflop mit N 5.9 und N 5.10 zeitverzögert wird das Flipflop FF 2.2 auf 'Q' = '1' gesetzt und damit die Datenaufnahme eingeleitet. Die Verzögerung ist notwendig, damit der Startimpuls nicht mit dem Resetimpuls zusammenfällt, der über A 2.2 an FF 2.2 gelangt.

4.6 Das TTL-Schieberegister und der Folgespeicher

Das 128 Bit lange Schieberegister und die zugehörigen 128 Zählerkanäle sind auf 16 gleichen Platinen untergebracht. Die Schaltung einer dieser Platinen zeigt Abb. 1o.
Das Schieberegister ist in schneller Schottky-TTL -Technologie aufgebaut. Die Arbeitsgeschwindigkeit dieser Bausteine kann bis 90 MHz betragen, so daß

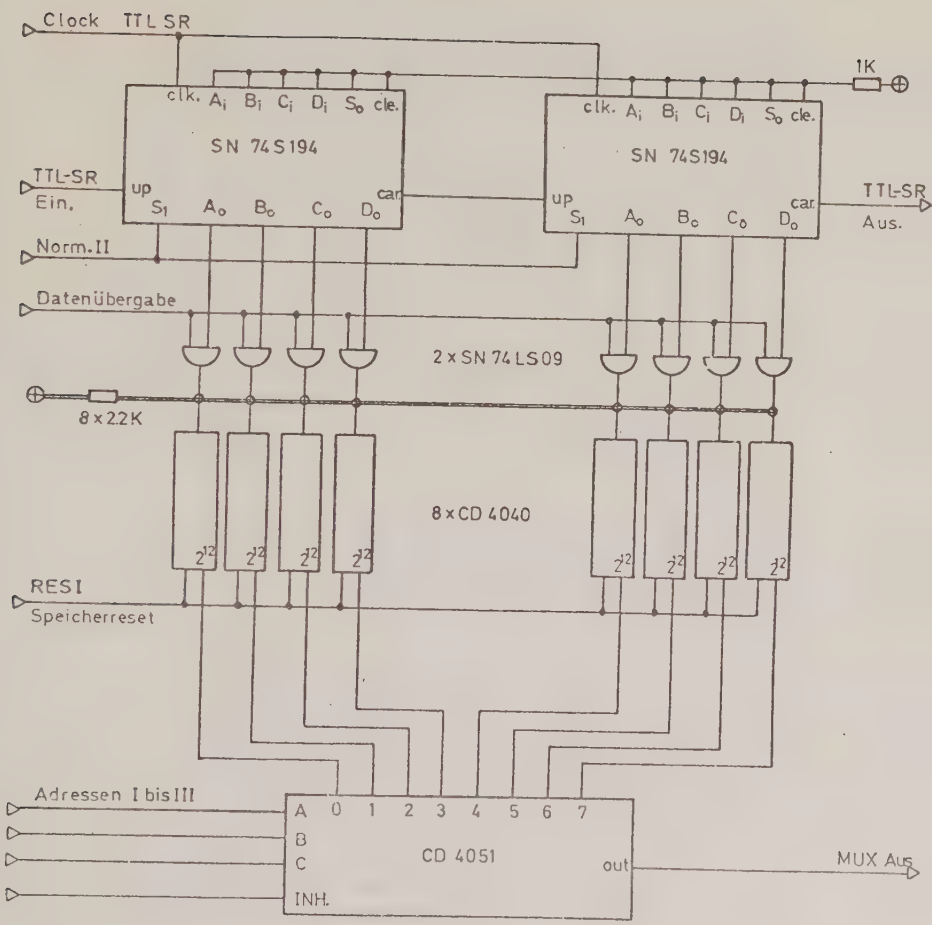


Abb. 1o. Das TTL-Schieberegister und der Speicher I mit dem Ausgangsmultiplexer.

bei der maximalen Taktfrequenz des Geräts von 60 MHz ein genügender Sicherheitsspielraum bleibt. Schwierigkeiten machte zunächst die hohe Stromaufnahme der Bauteile. Die daraus resultierende hohe Verlustleistung (ca. 0.5 W pro Bauteil) führte zu einer erheblichen Erwärmung, durch die einzelne Exemplare in ihrer Funktionsweise beeinträchtigt wurden. Die IS des Schieberegisters wurden daher alle mit Kühlkörpern versehen. Zusätzlich wurde die Betriebsspannung in den unteren zulässigen Bereich von 4.7 V gelegt, wodurch sich die Stromaufnahme verringerte.

Die Programmiereingänge des Schieberegisters A_i, B_i, C_i und D_i wurden auf logisch '1' gelegt. Durch ein positives Signal "Norm. II" werden diese Programmiereingänge aktiviert, so daß im gesamten Schieberegister '1' enthalten ist. Über das Gatter A 3.3 können nun Übergabeimpulse auf die Datenübergabeleitung gelegt werden. Diese Betriebsart ist zum schnellen Testen der Speicherbausteine vorgesehen.

Die Low-Power-Schottky-TTL-Gatter SN 74 LS 09 entsprechen den Gattern A 1.1 bis A 1.128 von Abb.5. Es wurden hier Gatter mit offenem Kollektor gewählt, um den sicheren Übergang von der TTL-Logik auf die CMOS-Logik zu gewährleisten.

Der Block von acht 12-Bit-Binärzählern (CD 4040) ist in CMOS-Technologie ausgeführt, da hier keine hohen Geschwindigkeiten mehr benötigt werden. Die Stromaufnahme des gesamten Folgespeicherblocks ist daher gegenüber der Stromaufnahme der Schieberegisterbausteine zu vernachlässigen.

Es schließt sich der Multiplexerbaustein CD 4051 an. Die Funktionsweise des Multiplexers wird im Zusammenhang mit der Steuerung des RAM beschrieben.

4.7 Die Frequenzaufbereitung

Die Aufgabe der Frequenzaufbereitung ist es, aus der 3o MHz Referenzfrequenz der FDS 30 eine Anzahl verschiedener Frequenzen zu produzieren, die phasenstarr zur Referenzfrequenz sind. Abb. 11 zeigt ein Schema der Frequenzaufbereitung.
Durch eine erste Frequenzverdopplung entstehen aus den 3o MHz der Referenzfrequenz 6o MHz.
Ein Teiler 1:3 macht daraus 2o MHz und eine erneute Frequenzverdopplung schließlich 4O MHz. Dies sind die vier höchsten Taktfrequenzen. Aus dem 3o MHz- sowie aus dem 2o MHz-Signal werden durch wiederholte Frequenzhalbierung zwei Reihen niederer Taktfrequenzen abgeleitet. Die gewünschte Frequenz wird durch einen elektronischen Schalter an den Ausgang geschaltet.

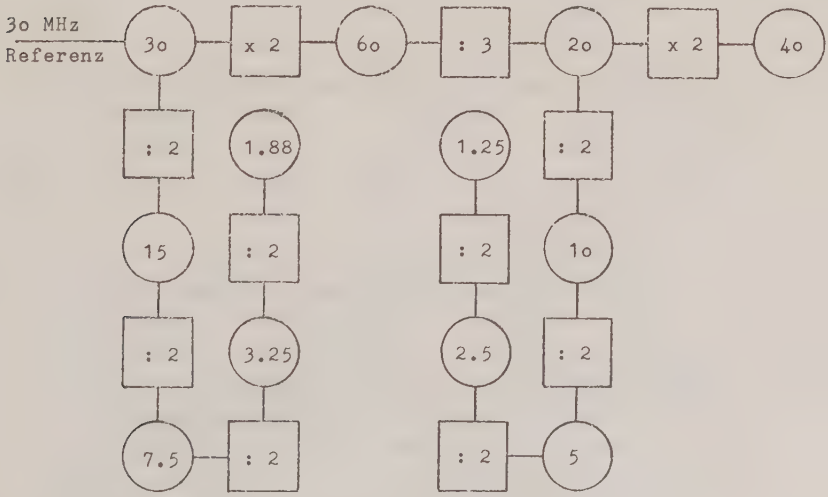


Abb. 11. Übersichtsschema der Frequenzaufbereitung.

In Abb. 12 und Abb. 14 ist das ausführliche Schaltbild der Frequenzaufbereitung zu sehen. Das Eingangssignal wird zunächst von einem Vorverstärker auf TTL-Pegel gebracht. Über die Gatter N 6.1 und N 6.2 gelangt das Signal zum ersten Frequenzverdoppler. Die Verdopplung geschieht rein digital, so daß auf Filter und Verstärkerschaltungen verzichtet werden konnte.

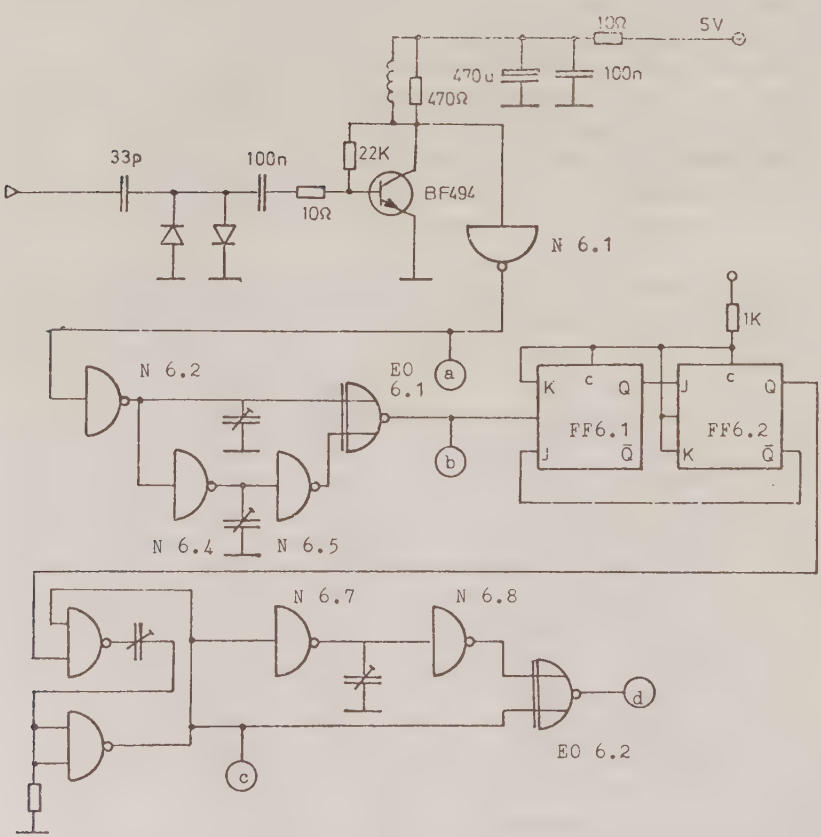


Abb. 12 . Eingangsteil der Frequenzaufbereitung.
(a = 3o MHz, b = 6o MHz, c = 2o MHz, d = 4o MHz)

Anhand Abb. 13 sei das Funktionsprinzip des Frequenzverdopplers erläutert:

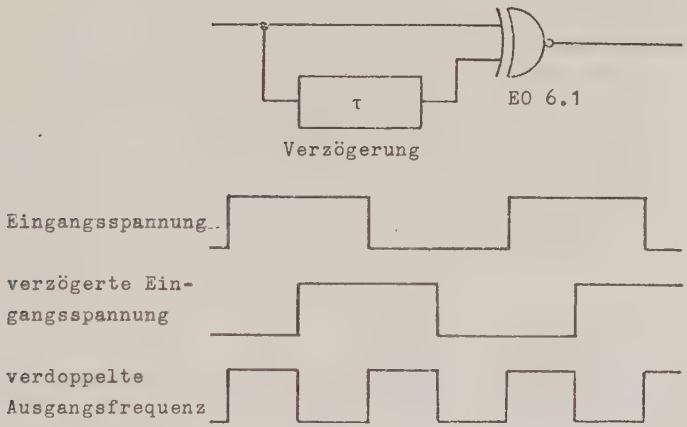


Abb. 13. Funktionsschema des digitalen Frequenzverdopplers.

An die beiden Eingänge des Exclusiv-Oder-Gatters (EO 6.1) gelangt das 3o MHz -Signal einmal unverzögert, einmal über die Gatter N 6.3 und N 6.4 verzögert und um 90^{o} phasenverschoben. Der Ausgang des Exclusiv-Oder-Gatters ist genau dann '1', wenn lediglich einer der Eingänge '1' ist. Wie Abb. 13 zeigt entsteht daher aus den beiden phasenverschobenen 3o MHz- Signalen ein symmetrisches 6o MHz-Signal. Wichtig ist jedoch, daß bereits das Eingangssignal ein Tastverhältnis von 1:1 aufweist.
Mit den beiden Trimmkondensatoren (Abb. 12) wird die benötigte Phasenverschiebung eingestellt.

Die beiden IS SN 7493 in Abb. 14 erzeugen die niederen Frequenzen. Um Störstrahlungen zu vermeiden, wurde zur Frequenzauswahl ein elektronischer Umschalter mit den Bausteinen SN 74S65 sowie 2x SN 7403 aufgebaut. Die Zuleitungen zum Schalter S 7.1 führen daher nur noch Gleichspannung.
Die Ausgangssignale der beiden Zweige der Frequenzaufbereitung werden über EO 7.1 zusammengefaßt. Mit Hilfe von EO 7.2 und S 7.2 kann das Ausgangssignal invertiert werden. Diese Phasenverschiebung um 18o° hat sich zur Ausblendung von internen Störsignalen als nützlich erwiesen.

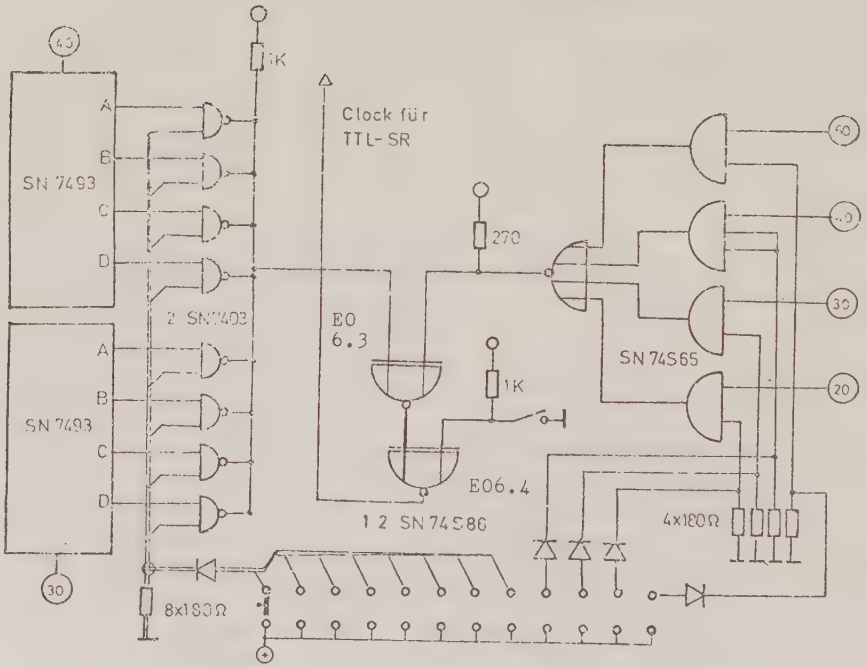


Abb. 14. Frequenzaufbereitung, Teilerstufen und elektronischer Schalter.

4.8 Der 1-Bit-Analog-Digital-Wandler (ADU)

Der 1-Bit-ADU gehört mit zu den kritischen Baugruppen des Systems. Um die ordnungsgemäße Arbeitsweise auch bei der höchsten Samplingfrequenz zu gewährleisten , wurde die Eingangsstufe des 1-Bit-ADU in ECL-Technologie ausgeführt. Für den Aufbau von schnellen Analog-Digital -Wandlern eingnet sich besonders gut der Baustein MC 1651. Er besitzt eine obere garantierte Arbeitsfrequenz von 12o MHz. Der Baustein enthält in doppelter Ausführung einen schnellen Komparator,sowie ein nachgeschaltetes D-Flipflop. Das D-Flipflop übernimmt das Ausgangssignal des Komparators, wenn der Clock-Eingang '1' ist. Auf diese Weise kann eine Sample & Hold-Schaltung im Analogteil entfallen.
Der Komparator verarbeitet Eingangsspannungen von ± 1o mV bis ± 2V, so daß auf einen Vorverstärker bzw. Vorteiler verzichtet werden kann. Dies kommt dem Frequenzgang und der Bandbreite des Systems zugute.
Abb. 15 zeigt das Schaltschema des ADU. FF 8.1 liegt im Signalzweig. Der Referenzspannungseingang des Komparators liegt auf Nullpotential. Die komplimentären Ausgangssignale des FF 8.1 müssen auf TTL-Pegel gebracht werden. Dazu wurde ein ECL-TTL-Pegelwandler mit dem Transistorarray CA 3046 aufgebaut. Zur Pufferung schließt sich ein Schottky-TTL-Gatter (SN 74S00) an.
Dem Takteingang wird direkt das Ausgangssignal der Frequenzaufbereitung zugeführt. Aus der zweiten Hälfte des MC 1651 wurde mit Komparator II und FF 8.2 ein TTL-ECL-Pegelwandler aufgebaut. Dazu liegt einfach der Clock-Eingang von FF 8.2 auf '1' (-0.875 V). Die Ausgangsspannung von Komparator II gelangt also direkt an den Q-Ausgang von FF 8.2 und von da aus,mit ECL-Pegel, an den Clockeingang von FF 8.1.
Da der ADU sehr empfindlich auf Störspitzen aus dem übrigen System reagieren kann, wurde zur Trennung ein eigenes Netzteil auf der ADU-Karte aufgebaut. Dies liefert ± 5V . Die positive Spannung wird von dem

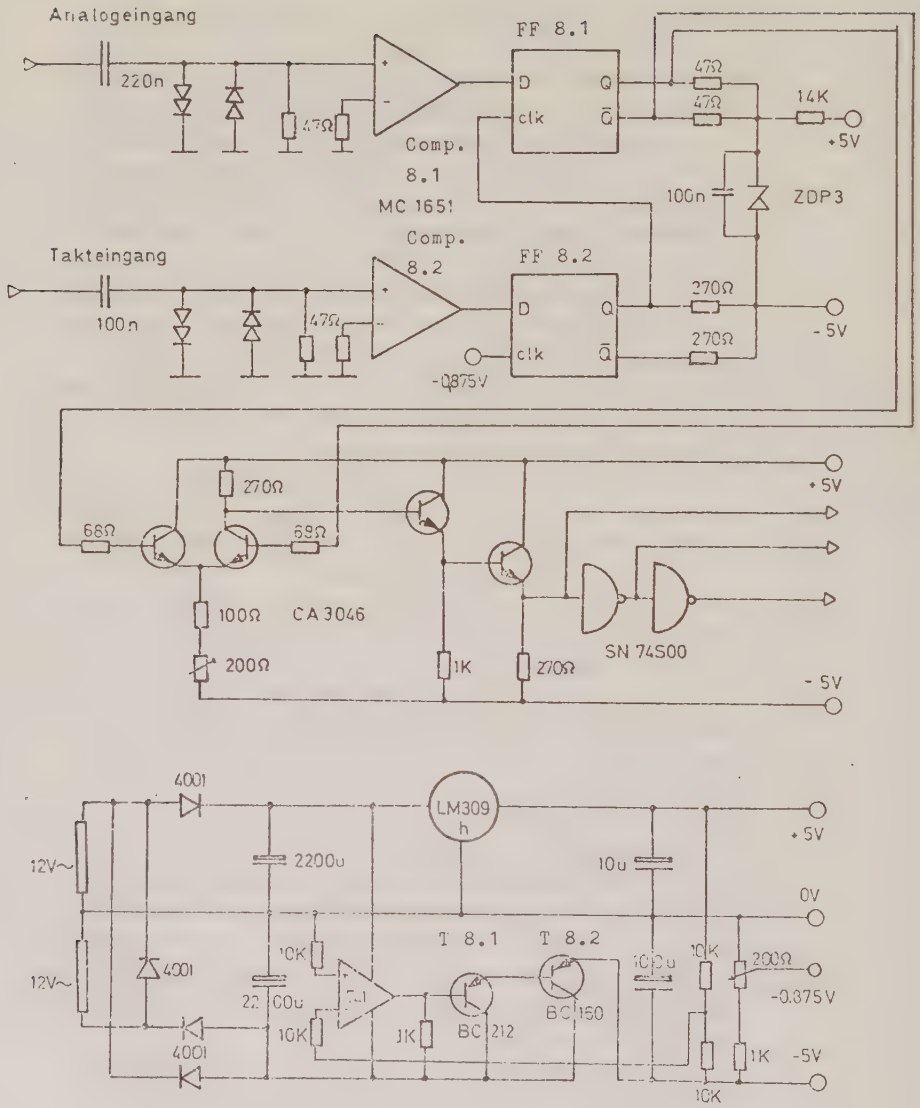


Abb. 15. Die ADU-Platine mit integrierter Stromversorgung.

Festspannungsregler LM 309 h bereitgestellt.
Die negative Spannungsquelle, die mit der IS 741 und T 8.1, T8.2 aufgebaut ist, benutzt die stabilisierte Ausgangsspannung des LM 309 h als Referenzspannung,und ist somit ebenfalls stabilisiert.

4.9 Der Speicher II

Die Kapazität des Binärteilerspeichers I reicht mit 12 Bit für die benötigte Mittelungszeit nicht aus. Es mußte daher ein weiterer Speicher aufgebaut werden, um auch längere Mittelungszeiten ohne Computeranschluß zu ermöglichen. Wegen der größeren Speicherkapazität und des leichten Zugriffs zu den Daten wurde dieser Speicher II mit Random-Acess-Memory-Bausteinen (RAM) aufgebaut. Es soll zunächst die Datenübertragung von Speicher I zu Speicher II beschrieben werden.

Die Binärzähler des Speichers I arbeiten durchlaufend, d.h. , wenn der höchste Zählerstand erreicht ist, schaltet der nächste Eingangsimpuls den Zähler wieder auf Null. Die Übergabelogik muß nun genau diesen Rücksetzvorgang abfragen und bei jedem Rücksetzen des Binärteilers den RAM-Speicher-Inhalt des entsprechenden Kanals um eins erhöhen. Die Binärteiler des Speicher I arbeiten dann lediglich als Vorteiler um den Faktor 1 : 4096.
Zu diesem Zweck werden die Ausgänge " 2^{12} " (MSB) der Binärteiler über einen 128-Bit-Multiplexer (MUX) cyclisch angewählt und auf ihren Zustand überprüft. Anstelle der negativen Flanke des MSB wird im Gerät die positive Flanke abgefragt. Da die Binärteiler cyclisch arbeiten bedeutet dies keine Änderung der Funktionsweise. Die positive Flanke des MSB wird nun nomalerweise nicht mit dem Abfragezeitpunkt zusammentreffen. Um eine Änderung des MSB-Inhalts feststellen zu können, müssen daher bei der Abfrage zwei Größen bekannt sein: der Inhalt des MSB zum Abfragezeitpunkt, sowie der Inhalt des MSB bei der vorangegangen Abfragen. Letzterer muß in einem Hilfsspeicher abgelegt sein.

Nur wenn letztere '0' war, und erstere '1' ist, kann man sagen, daß zwischen den beiden Abfragen eine positive Flanke des MSB aufgetreten sein muß, die im RAM zu zählen ist. Die Wahrheitstafel für die möglichen Ereignisse lautet:

MSB (FF 1)	Hilfssp. (FF 2)	Ausgang
1	1	o
o	1	o
1	o	1
o	o	o

Dies entspricht einer logischen Verknüpfung nach:

$$(FF\ 1) \wedge \overline{(FF\ 2)} = \overline{\overline{(FF\ 1)} \vee \overline{(FF\ 2)}}$$

$$= \overline{\overline{(FF\ 1)} \vee (FF\ 2)}$$

In Abb. 16 ist die Realisierung dieser Gleichung zu erkennen. FF 9.1 erhält über die Multiplexleitung (MUX Ein) an seinen Dateneingang die Information über den Zustand des angewählten Binärzählers. Baustein 21o1 bildet den Hilfsspeicher. Der Ausgang dieses Speichers liegt am Dateneingang von FF 9.2. Wenn die Informationen durch einen Clockimpuls in FF 9.1 und FF9.2 eingeschrieben sind, liegt am Ausgang des NOR-Gatters NO 9.1 (MUX Aus) das Übertragssignal, das zum Inhalt des RAM-Speichers addiert werden muß.

Die linke Seite von Abb. 16 enthält den Adressengenerator für den RAM-Speicher und den Hilfsspeicher. Er besteht aus den beiden Binärzählerbausteinen SN 7493, die cyclisch bis 256 hochzählen, den Invertern (SN 7400) und einem Taktgenerator. Über die Inverter werden die Adressen des Speicher I gebildet. Infolge der Invertierung erscheinen die Adressen in fallender Folge von 256 nach 0 . Dies ist notwendig, da im TTL-Schieberegister die Informationen quasi von rechts nach links (obere Adresse nach untere Adresse) eingeschrieben steht. Würde man daher das Schieberegister

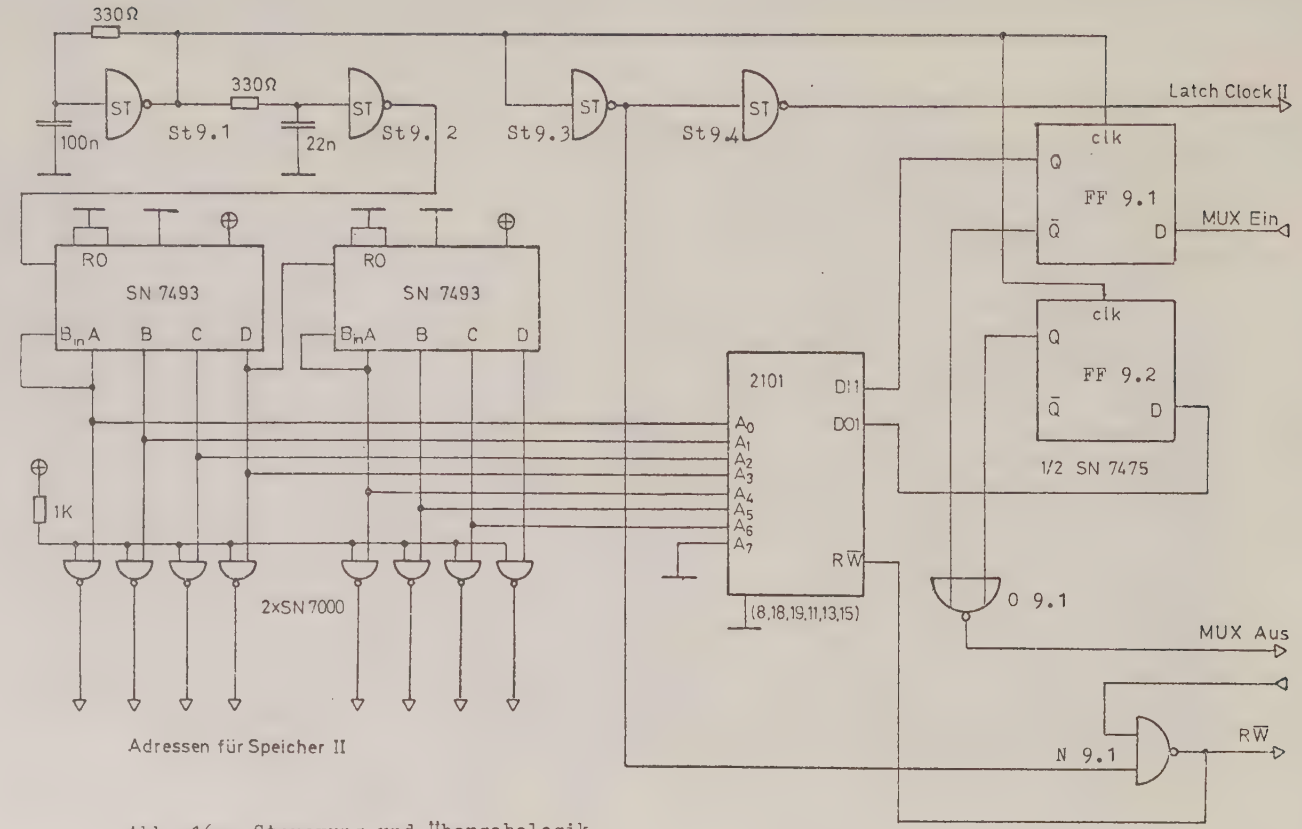


Abb. 16. Steuerung und Übergabelogik des RAM-Speichers.

nicht von hinten nach vorne ausgelesen, erschiene die Zeitachse invertiert, was für den Beobachter zumindest ungewohnt ist.
Die drei niederwertigsten Adreßausgänge steuern direkt die Adreßeingänge der Multiplexer CD 4051, die sich auf den Platinen des Speicher I befinden. Die nächsthöheren vier Bit des Adressengenerators werden durch den 4:16 -Dekoder SN 74154 dekodiert. Die 16 Ausgangsleitungen des Dekoders sind mit den MUX-enable-Eingängen der Multiplexer verbunden,und bewirken,daß jeweils nur eine Platine aktiviert wird. Die Multiplexer haben im nicht aktivierten Zustand einen hochohmigen Ausgang. Sie können daher über eine gemeinsame Multiplexleitung zusammengefaßt werden. Die Multiplexer bzw. die 12-Bit Binärzähler sind jedoch nicht in der Lage eine TTL-Last anzusteuern. Das Ausgangssignal wird daher über eine hochohmige Verstärkerstufe (CA 3130) gepuffert.
Der MUX-Verstärker und der Adreßdekoder sitzen auf einer eigenen Platine direkt neben den Platinen des Speichers I. Die Schaltung dieser Platine zeigt Abb.17.

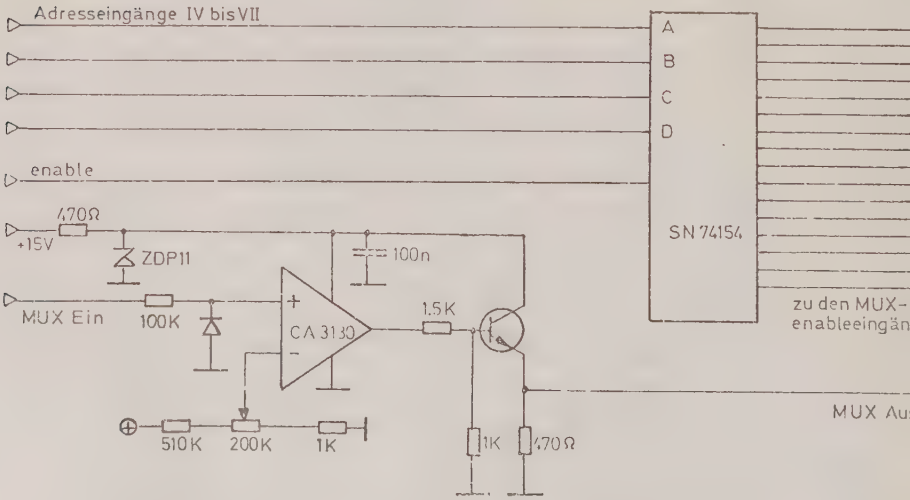


Abb. 17. Hilfsplatine mit Dekoder und Pufferverstärker.

Abb. 18 zeigt das Schaltbild des RAM-Speichers. Die 256 x 16 Bit sind auf vier gleichen Platinen untergebracht. Die Adressenleitungen aller vier Platinen sind parallel mit den Ausgängen des Adressengenerators verbunden.
Eine Ausnahme macht jedoch das höchstwertige Bit A 7. Wie schon beschrieben ist der RAM-Speicherbereich in zwei Blöcke zu je 128 x 16 Bit aufgeteilt. Dazu wird A 7 über einen Umschalter entweder an Masse oder an '1' gelegt. Man kann so beide Speicherbereiche separat anwählen. In der dritten Schalterstellung ist A 7 mit dem sonst nicht benutzten Ausgang A 7 des Adressengenerators verbunden. In dieser Schalterstellung werden für Displayzwecke beide Speicherbereiche dargestellt. Diese Adressierart ist nicht bei der Datenaufnahme möglich!
Die RAM-Bausteine 2101 besitzen getrennte Dateneingänge und Datenausgänge. Die Datenausgänge sind über die Gatter SN 7408 mit den Eingängen des Zwischenspeichers SN 7475 verbunden. Dieser hat die Aufgabe , die Daten zu halten, wenn der eigentliche RAM-Speicher vom Lese- auf den Schreibmodus umschaltet. Die Ausgänge des Zwischenspeichers sind mit den A-Eingängen des 4-Bit-Volladdierers SN 7483 verbunden. Die B-Eingänge des Addierers sind mit Masse verbunden. Da ja höchstens jeweils Eins zuaddiert werden muß, genügt es, den Übertragseingang des Addierers zu benutzen. Die Ausgänge des Addierers sind mit den Dateneingängen das RAM Speicherbauteils verbunden und schließen damit den Kreis.
Alle bisher beschriebenen Funktionsgruppen des Speichers II - also der Adressengenerator, die Übergabelogik mit dem Hilfsspeicher und der eigentliche Speicherblock mit Zwischenspeicher und Addierer- werden von einem gemeinsamen Taktgenerator gesteuert. Dieser ist mit den Schmidt-Trigger-Bausteinen St 9.1 und St 9.2 (Abb.16) aufgebaut und erzeugt, wegen der verzögerten Ansteuerung von St 9.2 über ein RC-Glied, einen zweiphasigen Takt. Der zeitliche Ablauf der Vorgänge im Speicher II soll anhand Abb.19 beschrieben werden:

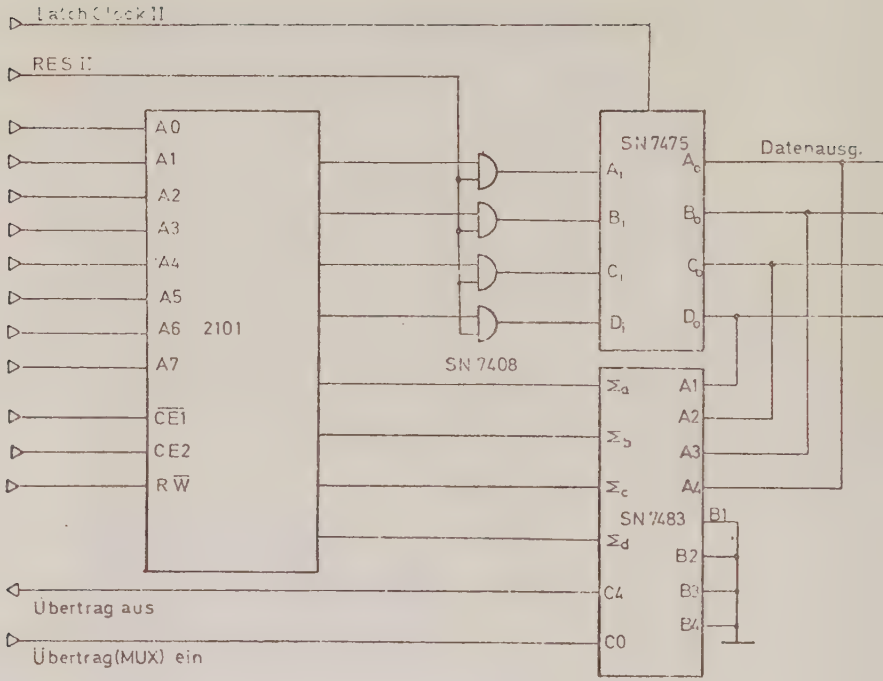


Abb. 18. Schaltschema der RAM-Platinen (Speicher II).

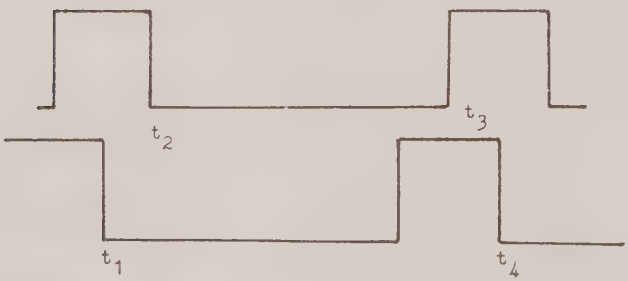


Abb. 19. Zeitschema des Zweiphasentakts der RAM-Steuerung.

t_1: Die negative Flanke des Ausgangssignal von St 9.2 bewirkt, daß der Adressengenerator die folgende Adresse aufruft. Da zum Zeitpunkt t_1 das Ausgangssignal von St 9.1 '1' ist, sind alle Latchzwischenspeicher offen und übernehmen die Daten der neuen Adresse.

t_2: Die Zwischenspeicher werden verriegelt und sichern so die gelesene Information. Am Ausgang "MUX-Aus" der Entscheidungslogik liegt das Übertragssignal für den Speicher II . Damit liefern die Addierer den neuen Speicherinhalt für Speicher II. Geringfügig verzögert werden nun auch alle RAM-Speicher aus dem Lesemodus in den Schreibmodus umgeschaltet,wodurch das neue Resultat in den Speicher übernommen wird. Dies betrifft auch das Resultat der Abfrage, das am 'Q'-Ausgang von FF 9.1 steht, und über den Dateneingang DI 1 in den Hilfsspeicher übernommen wird.

t_3: Ein Datenübergabecyclus des Speichers II ist damit abgeschlossen. Die RAM-Speicher werden vom Schreib- in den Lesemodus umgeschaltet, bevor ...

t_4: der Adressengenerator die neue Adresse aufruft.

4.1o Der Digital-Analog-Wandler

Abb. 2o zeigt das Schaltschema des Digital-Analog-Wandlers. Sein Kernstück ist der Hybridbaustein DAC HZ 12 B. Da dieser 12-Bit DAU mit negativer Eingangslogik arbeitet, müssen die Daten invertiert werden. Dies erfolgt in den Invertern CD 4041. Der DAU setzt nur die 12 höchstwertigsten Bit des 16-Bit langen RAM in einen Analogwert um. Dieses analoge Ausgangssignal liegt in den Grenzen von 0 → +10 V, und ist durch den Operationsverstärker LM 741 gegen Kurzschluß abgesichert.

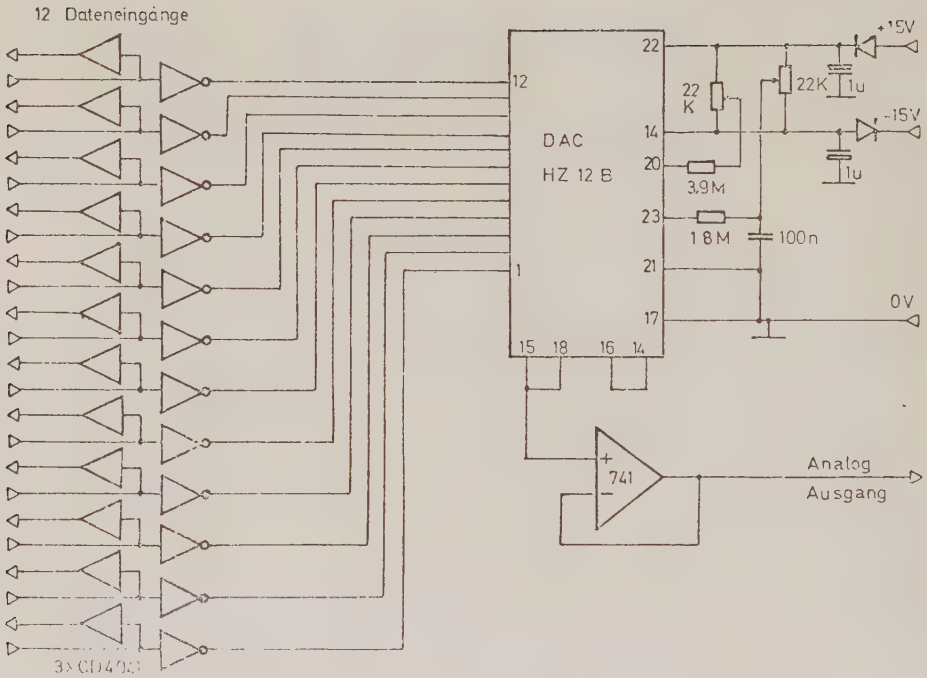


Abb. 20. Der Digital-Analog-Wandler.

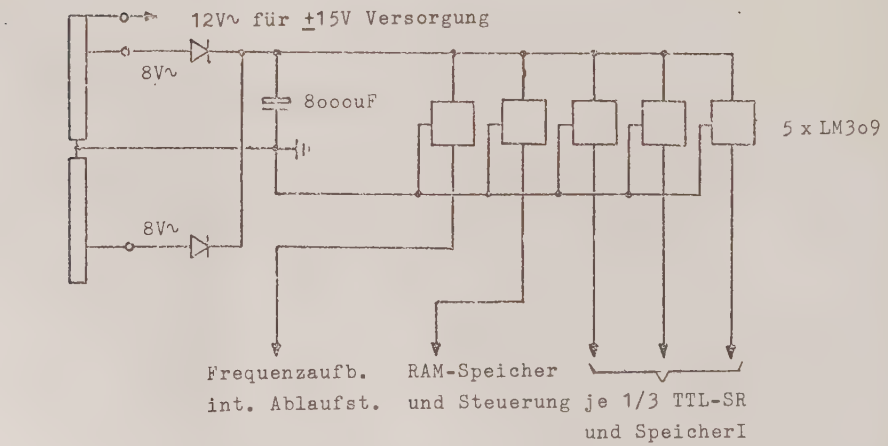


Abb. 21. Schaltschema der 5V-Versorgung.

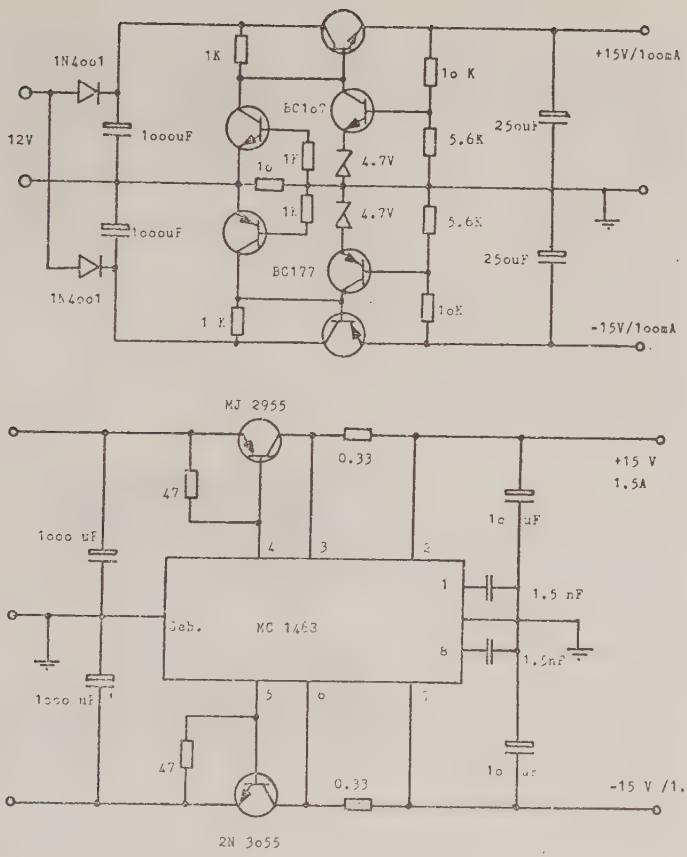


Abb. 22. Die ± 15V-Versorgungen. Oben: Netzteil für den DAU, unten: Netzteil für die PIN-Dioden-Schalter.

4.11. Das Netzteil

An die Stabilität der Versorgungsspannung werden hohe Anforderungen gestellt. Die einzelnen Baugruppen dürfen sich über die Versorgungsspannung nicht gegenseitig beeinflussen. Dies gilt besonders für die 5V-Versorgung der TTL-bzw. CMOS-Bausteine. Daher erhielten einzelne Baugruppen separate Spannungsregler. Da integrierte Festspannungsregler vom Typ LM 309 eingesetzt wurden, ist der Aufwand gering. Abb. 21 zeigt die Schaltung der 5V Versorgung. Für den Digital-Analog-Wandler werden ± 15V benötigt. Das konventionell aufgebaute Netzteil zeigt Abb. 22. Die Stromversorgung der ADU -Platine wurde schon vorher beschrieben.

4.12. Der Aufbau des Geräts

Die Baugruppen des Systems sind auf 3o doppelseitig bedruckten Leiterplatten untergebracht. Abb. 23 zeigt als Beispiel zwei Platinen des Speichers I. Beim Entwurf wurde darauf geachtet,zusammengehörige Funktionsgruppen auf einer gemeinsamen Platine unterzubringen, um damit die Verdrahtungsarbeit möglichst gering zu halten.Andererseits wurde angestrebt Platinen möglichst mehrfach zu verwenden. Es seien genannt: die programmierbaren Teiler, die 16 gleichen Platinen des Speicher I, sowie die 4 gleichen Platinen des Speichers II.
Abb.24 zeigt das Gerät. Die Baugruppen sind in zwei 19"-Einschubgehäuse montiert. Das obere Gehäuse enthält (von links): den 1-Bit-ADU, die Frequenzaufbereitung, die beiden programmierbaren Teiler mit zugehöriger Logik, die Hilfsplatine sowie die 16 Karten des Speicher I. Das Netzteil, die Übergabelogik , der Speicher II und der DAU sind im unteren Gehäuse montiert. Hier ist auch noch Platz für Erweiterungen vorhanden.

Abb. 23. Eine der sechzehn Platinen des Speicher I.

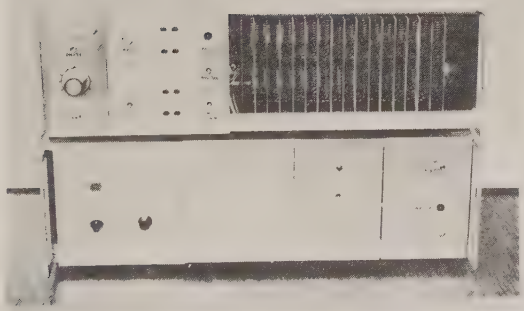


Abb. 24. Das Averagersystem. Die Abdeckung vor den Platinen des Speichers I ist entfernt. Man erkennt die dichte Packung der Baugruppen.

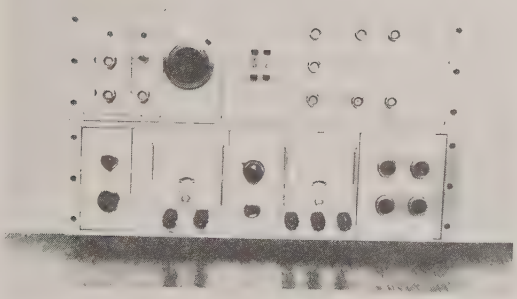


Abb. 25. Aufbau der PIN-Dioden-Ansteuerung. Das untere Gerät enthält die Stromversorgung der PIN-Dioden.

4.13 Die PIN-Dioden-Ansteuerung

Die PIN-Dioden-Ansteuerung liefert für die PIN-Diodenschalter D_1 bis D_4 (Abb. 26) die in Abb. 27 gezeigten Ansteuerimpulse.

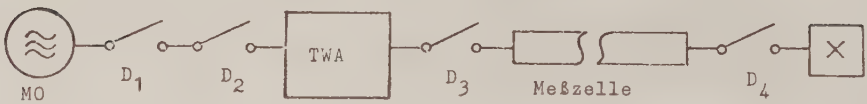


Abb. 26. Vereinfachtes Schema der PIN-Dioden-Anordnung.

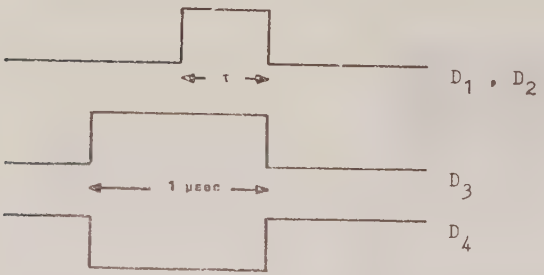


Abb.27. Impulsschema der PIN-Dioden-Ansteuerung.

Während die Impulse für D_3 und D_4 genau 1 µsec dauern, ist die Impulsdauer für die Diodenschalter D_1, D_2 stufenlos zwischen 1 µsec und 0 sec einstellbar. Alle Ausgangsimpulse besitzen TTL-Pegel. Die Länge der Impulspausen ist ebenfalls einstellbar. Sie kann in hundert Stufen zwischen o.66 µsec und 66.7 µsec gewählt werden. Daraus resultiert eine Impulsfolgefrequenz, die zwischen 6.78 kHz und 6oo.o kHz variieren kann.

Abb. 28 zeigt ein Blockschaltbild der Diodenansteuerung. Das 3o MHz-Referenzsignal aus der FDS 30 wird zunächst von ca. 5o mV auf TTL-Pegel verstärkt. Dies geschieht

mit Hilfe des Vorverstärkers V 1 , dessen Schaltung (28) entnommen wurde. Das 3o MHz -Signal wird über den elektronischen Schalter S abwechselnd an die Eingänge zweier Teiler gelegt. Der Teiler 1: 3o bestimmt die Impulsdauer von 1 µsec. Der zweite Teiler besteht aus einem Vorteiler 1:2o und einem variablen Teiler 1 : n (n = 1,2,3...99). Er bestimmt die Länge der Impulspausen. Die Ausgänge der Teiler schalten den elektronischen Schalter jeweils um. Das Ausgangssignal des Teilers 1 : 3o bildet direkt den Ansteuerimpuls für D_3 , und invertiert den Ansteuerimpuls für D_4. Gleichzeitig wird ein Monoflop (MF) mit variabler Impulslänge angestoßen. Die Verknüpfung des Q-Impulses von MF mit dem Impuls von D_3 liefert den variablen Impuls für die Dioden D_1,D_2.

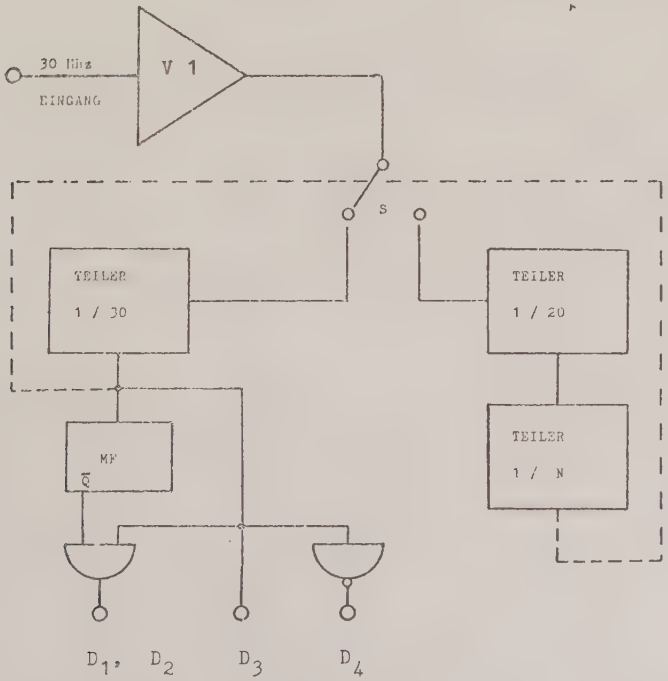


Abb. 28. Blockschaltbild der PIN-Dioden-Ansteuerung.

Abb. 29 zeigt das vollständige Schaltbild der PIN-Dioden-Ansteuerung. Vom Vorverstärker V 1 gelangt das 3o-MHz-Signal an das Gatter N 1o.1. N 1o.1 kann mit Hilfe des Schalters S 1o.1 gesperrt werden.
Der elektronische Schalter wird durch die Gatter N 1o.2 und N 1o.3 zusammen mit FF 1o.1 gebildet. Für 'Q' = '1' gelangt das Signal an den Teiler 1: n. Die einzelnen Teilerstufen sind Standardschaltungen. Der zweistufige programmierbare Teiler entspricht den in Abschnitt 4.4 beschriebenen Teilern bis auf die Möglichkeit der Computeransteuerung. Der Ausgang des programmierbaren Teilers wirkt auf den Reset-Eingang von FF 1o.1 , und setzt dieses auf 'Q' = '0' .
Das 3o-MHz-Signal gelangt nun an den Teiler 1: 3o. Auch hier sind die Teilerstufen (1:2 und 1:15) Standard. Der Ausgang dieses Teilers wirkt auf den Clock-Eingang von FF 1o.1 und setzt damit wieder 'Q' = '1' . U.s.w..
Parallel zu FF 1o.1 ist FF 1o.2 geschaltet. Der $\overline{Q}$-Ausgang von FF 1o.2 liefert über N 1o.1o das Signal D_4 und über N 1o.13 das Signal D_3 . Gleichzeitig wird mit der positiven Flanke des '$\overline{Q}$'-Ausgangs das Monoflop (SN 74121) gestartet. Da aber MF erst nach einer Verzögerung τ '$\overline{Q}$' = '0' setzt, kann man das Ausgangssignal von MF nicht direkt mit dem Ausgangssignal von FF 1o.2 zu den Signalen D_1 , D_2 verküpfen. Es würde sonst für Zeiten $t < \tau$ ein kurzer Störimpuls entstehen. Daher muß für die Verknüpfung auch das Ausgangssignal von FF 1o.2 um mindestens τ verzögert werden. Dies geschieht mit Hilfe eines RC-Glieds und des Gatters N 1o.9. Der Ausgang von N 1o.12 steuert dann D_1 und D_2 an.

Abb. 25 zeigt den Aufbau der PIN-Dioden-Ansteuerung. Im unteren Teil befindet sich das Netzteil für die Ansteuerung und die PIN-Dioden. Es liefert + 5V /2A und $\pm$ 15V / 1A . Die Schaltungen wurden (29, 3o) entnommen.

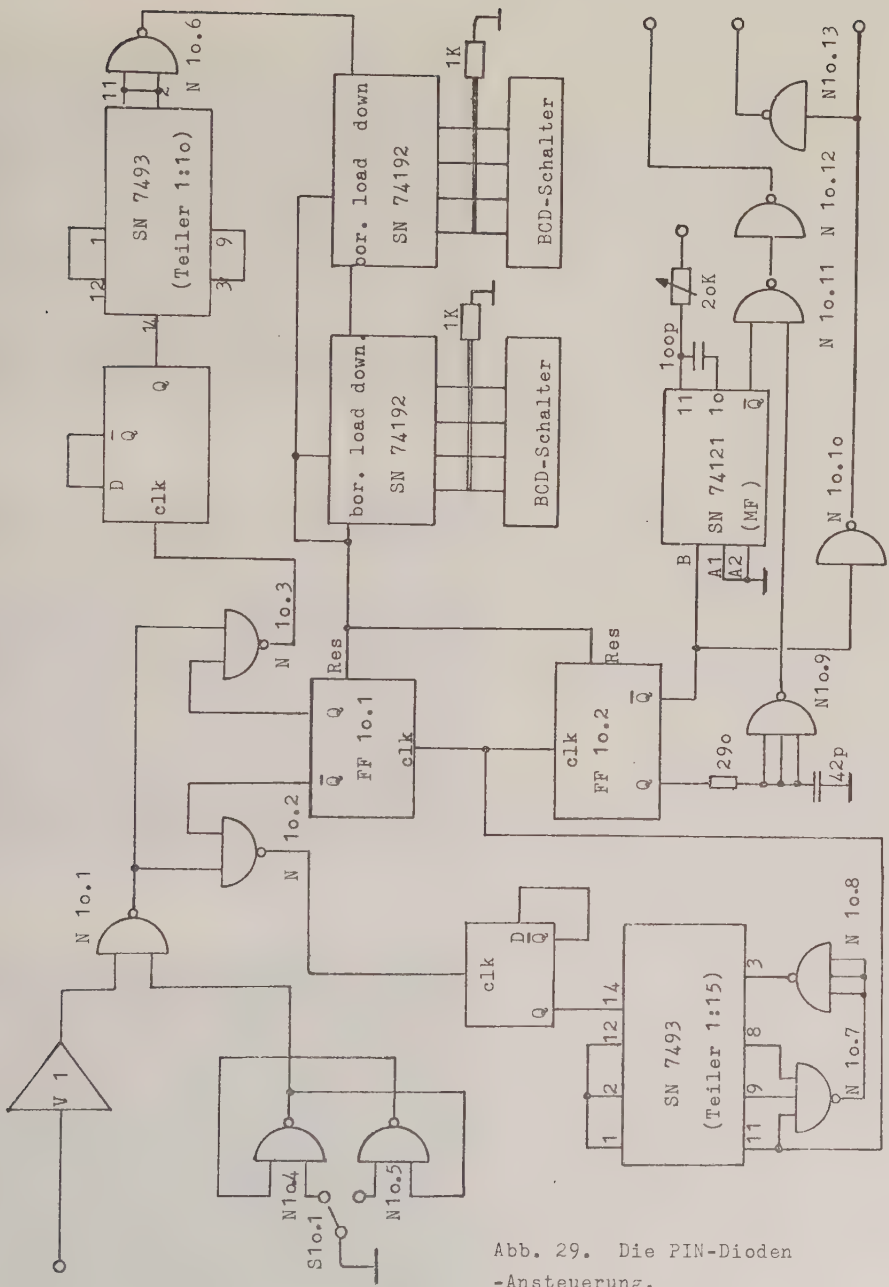


Abb. 29. Die PIN-Dioden -Ansteuerung.

4.14. Einige Meßresultate

Abb. 3o bis 32 demonstrieren die Arbeitsweise der PIN-Dioden-Ansteuerung. Abb. 3o entspricht dabei dem Impulsdiagramm von Abb. 27. Die auf dem Photo sichtbaren Reflexionen lassen sich bei korrekter Anpassung (z.B. an die 5o-Ohm-PIN-Dioden-Treiber) wesentlich verringern. Der kürzest mögliche TTL-Impuls für D_1,D_2 beträgt ca. 3o nsec. Bei geringeren Impulslängen wird die zur Triggerung der Diodenschalter benötigte Amplitude nicht mehr erreicht. Die in die PIN-Dioden-Schalter integrierten Treiber besitzen Triggereigenschaften. Sie sind außerdem wesentlich schneller, als die TTL-Gatter der Diodenansteuerung. Die Mikrowellenimpulse sind daher kürzer und flankensteiler als die TTL-Ansteuerimpulse. In Abb. 31 ist der Mikrowellenimpuls wiedergegeben, wie er von einer einzelnen PIN-Diode (DM 864 SPST Switch) erzeugt wird. Die Halbwertsbreite beträgt ca. 1o nsec. Die Flankensteilheit ist besser als 5 nsec. Will man noch kürzere Impulse produzieren, muß man mit der Diodenkombination D_1 , D_2 arbeiten. Dabei wird der Ansteuerimpuls für D_2 um ca. 5 nsec verzögert. Da beide Diodenschalter in Art eines UND-Gatters geschaltet sind, öffnet die Diodenkombination nur wenn sich beide An-Schaltzeiten überlappen (Abb.33). Abb. 32 zeigt, daß man auf diese Weise Impulshalbwertsbreiten von 5 nsec erreichen kann. Dies ist die untere Grenze, die nur noch von der Flankensteilheit der Dioden bestimmt wird.

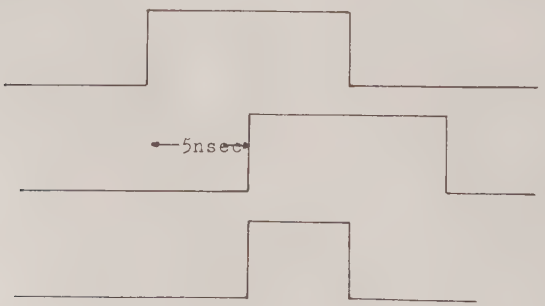


Abb. 33. Formung der 5 nsec MW-Impulse.

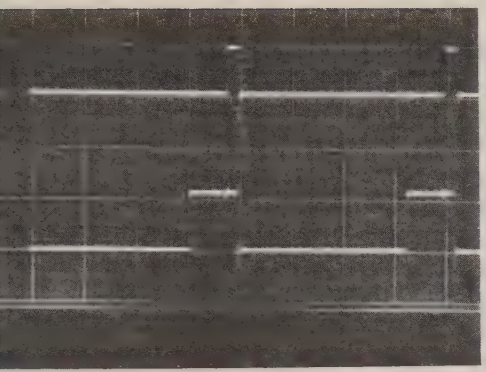


Abb. 3o. Steuerimpulse für $D_1/D_2, D_3$.
5V/Skt , 1 sec/Skt.

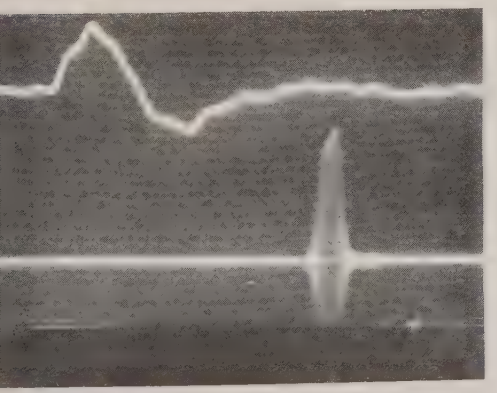


Abb. 31. Steuerimpuls (D_1) und resultierender MW-Impuls.
2V/Skt 2o nsec/Skt
2ooomV/Skt

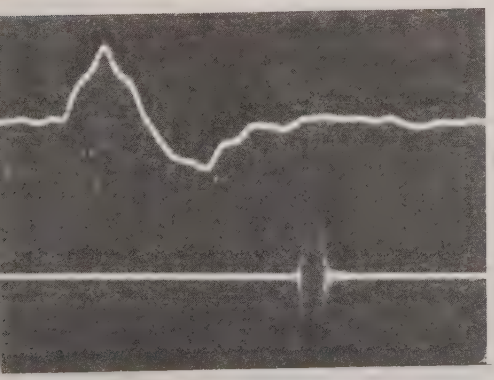


Abb. 32. Steuerimpuls (D_1) und MW-Impuls bei Benutzung der Diodenkombination D_1/D_2

wie Abb. 31

Abb. 34 verdeutlicht die Funktionsweise des 1-Bit-ADU. Es sind das Eingangs- und das Ausgangssignal des ADU dargestellt.Zähler I wurde zur deutlicheren Darstellung abgeschaltet. Der ADU wird also kontinuierlich getaktet. Das Eingangssignal ist nur schwach verrauscht. Daher formt der ADU das Eingangssignal zu Anfang in ein Rechtecksignal um. Erst nach ca. 1o Perioden überwiegt der Rauschanteil, und die Ausgangszustände des ADU verteilen sich mehr statistisch.
Abb. 35 zeigt das Resultat der Digitalisierung und Mittelung. Wie zu erwarten ist das Signal zu Anfang deutlich begrenzt.
Der lineare Bereich des ADU hängt vom Signal/Rauschverhältnis ab. Zur Messung der Übertragungsfunktion des Averagers wurde eine variable Gleichspannung einer konstanten Rauschspannung (verstärktes Diodenrauschen) zuaddiert und gemittelt. Die Übertragungsfunktion ist in Abb. 37 wiedergegeben.

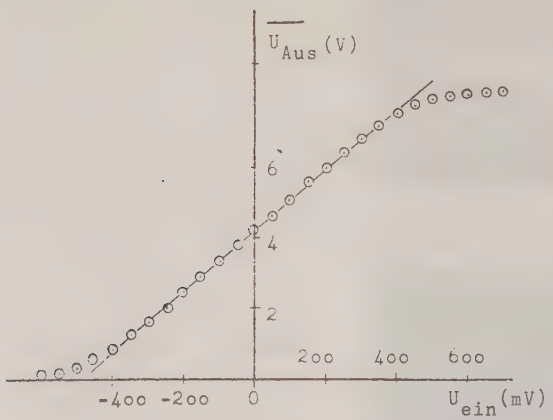


Abb. 37. Die Übertragungsfunktion des Averagers.
(Rauschspannung ca.1V eff.,Scanzahl $14 \cdot 10^7$)

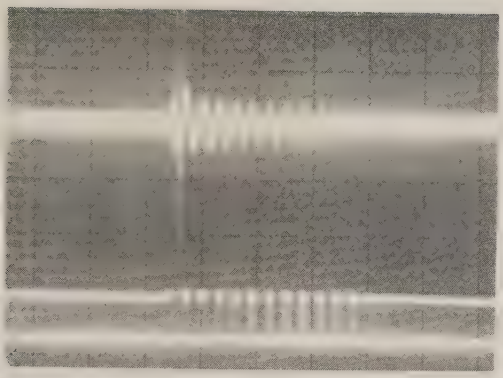


Abb. 34. Zur Funktionsweise des 1-Bit-ADU. Oben: verrauschtes, gedämpftes 3 MHz Signal (1oomV/Skt) unten: ADU-Ausgangssignal (5V/Skt)

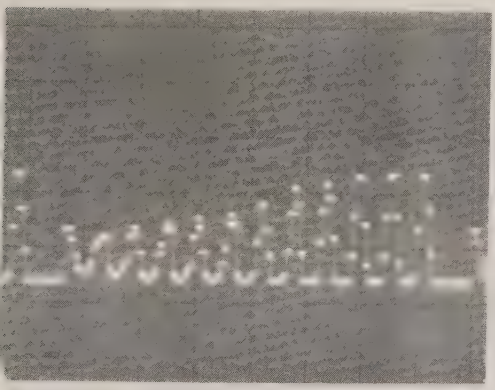


Abb. 35. Resultat der Mittelung von Abb. 34.

128 Punkte, Samplingfrequenz = 3o MHz

(Zeitachse invertiert)

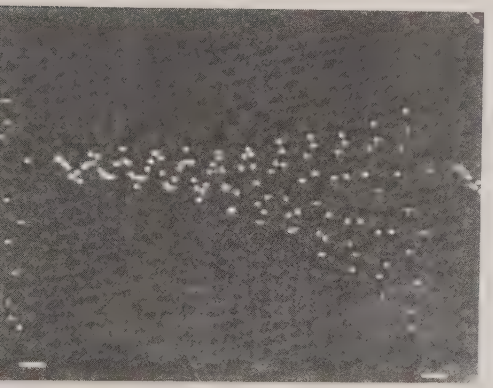


Abb. 36. Gemitteltes Signal mit geeignetem S/N.

128 Punkte, Samplingfrequenz = 3o MHz

Zeitachse invertiert!

Technische Daten des Averagersystems

Eingangsspannungen:

a) Signal
   maximale Eingangsspannugn: ± 2V
   minimale Eingangsspannung: ± 16 mV
   maximale Eingangsfrequenz: 3o MHz
   Eingangswiderstand : 5o OHM

b) Referenzspannung 3o MHz
   minimale Eingangsspannung: 1 V ss
   maximale Eingangsspannung: 5 V ss

c) Trigger
   positive Flanke, TTL-Pegel

Ausgangssignale

a) Analog-Datenausgang
   Ausgangsspannung: 0 – 1o V
   Genauigkeit der DA-Wandlung: 12 Bit ± 1/2 LSB

b) Digital-Datenausgang
   16 Bit , TTL-Pegel , FANOUT 9

Speicherlänge: 128 (256) Speicher
Wortlänge : 16 Bit (auf 12 Bit verkürzbar)
Vorteiler : 12 Bit

Einstellbare Samplingfrequenzen

6o MHz	4o MHz	7.5 MHz	5 MHz
3o MHz	2o MHz	3.75 MHz	2.5MHz
15 MHz	1o MHz	1.875 MHz	1.25MHz

Verzögerung (Delay): $D = \frac{16n - 128}{f_{sampling}}$ (n= 1,2...99)

Wiederholrate : $W = D + 128/f_{sampling}$ + 1usec
maximale Wiederholfrequenz: 319 KHz

5. Anwendungen

5.1 Ein Starkimpuls- Mikrowellen-Fouriertransform -Spektrometer

In Abschnitt 2.2 wurde bereits das Prinzip der Starkimpuls-Anregung beschrieben. Ein konventionelles Starkspektrometer kann mit geringem Aufwand in ein Starkimpuls-Fouriertransform-Spektrometer umgebaut werden. Abb. 39 zeigt das Aufbauschema. Im Vergleich mit Abb. 2 fällt auf, daß nur ein Generatorsystem benötigt wird. Als Resultat wird das Emissions-Signal im Empfangsmischer direkt in den Frequenzbereich 0 Hz bis 10 MHz gemischt. Auch dies vereinfacht zwar den Aufbau, jedoch ergeben sich gegenüber der MW-Impulstechnik schwerwiegende Nachteile.

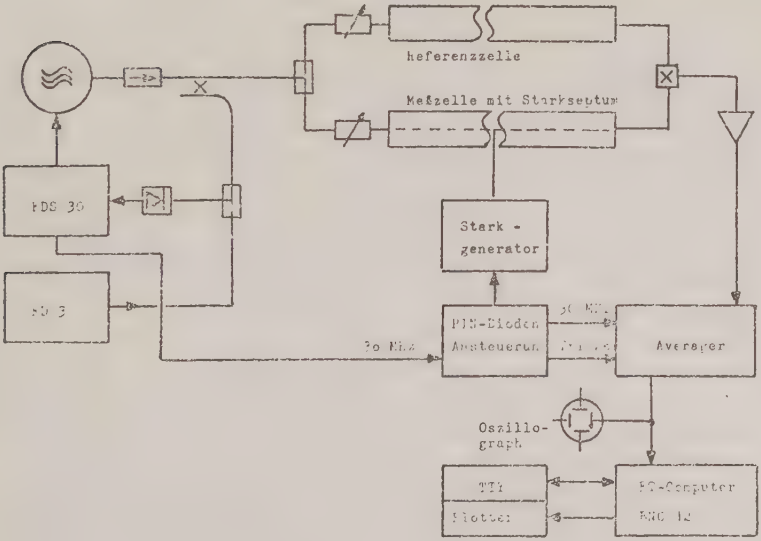


Abb. 39. Aufbauschema des Starkimpuls-Fouriertransform-Spektrometers.

So wirken sich niederfrequente Störungen voll auf das Empfangssystem aus (Schaltimpulse, Brummeinstreuungen usw.) Das Signal liegt noch im Bereich des 1/f -Rauschens,wodurch die Mittelung erschwert wird. Der Mischer wird permanent mit der starken Mikrowellenleistung des Generators beaufschlagt, d.h.,der gleichgerichtete Strom erzeugt einen hohen Pegel Schrotrauschens. Schließlich wirkt sich auch das Quellrauschen voll auf den Empfangsteil aus. Bei so vielen unvermeidbaren Rauschquellen sollte zumindest der Vorverstärker so rauscharm wie möglich sein. Es wurde daher ein Vorverstärker mit folgenden Daten aufgebaut:

Verstärkung : 7o dB (bei 1 MHz)
Bandbreite : 3 MHz
Ausgangsrauschspannung : 5 mV

Diese Daten konnten einerseits durch exakte Anpassung an den Mischer, andererseits durch die Parallelschaltung von neun identischen Eingangsstufen erreicht werden (Abb. 4o). Gegenüber einer einzelnen Vorstufe ergibt sich eine Verbesserung des Signal/Rauschverhältnis um den Faktor Drei. Der Verstärker ist eine Modefikation einer Schaltung aus (31).

Abb. 41 bis 43 zeigen Aufnahmen der Transientsignale des Übergangs $0 \rightarrow 1$ von OCS (Normalspezies), die mit der Apparatur aufgenommen wurden. Ein Vorteil der Starkimpulsmethode ist, daß man auch die Absorptionsvorgänge beobachten kann. Die Aufnahmen erfolgten bei Raumtemperatur und einem OCS-Druck von 8 mTorr. Der Mikrowellengenerator wurde 1 MHz neben die OCS-Absorptionsfrequenz gelegt. Daher erfolgt die Absorption bei angelegter Starkspannung und die Emission bei Starkspannung Null. Auf Abb. 41 bis 43 sind beide Phasen zu erkennen. Der Unterschied zwischen Abb. 41 und Abb. 42 liegt nur an einer geringen (ca. 2o V) Änderung der Starkspannung. Während sich dabei die transiente Emission kaum ändert, ist die transiente Nutation gemäß Gl. 5.1 von der Starkspannung empfindlich abhängig.

$$\Omega = \sqrt{\{ \frac{\mu_{ab}\,\varepsilon}{\hbar} \}^2 + \{ \omega_{ab}(U) - \omega \}^2} \qquad (5.1)$$

mit Ω = Frequenz der transienten Absorption
μ_{ab} = Dipolmatrixelement des Übergangs
$\omega_{ab}(U)$ = Mittenfrequenz der von der Starkspannung U verschobenen Linie
ε = Feldstärke der eingestrahlten MW
ω = eingestrahlte Frequenz
(Zu Gl. 5.1 vergl. (2o, 21)).

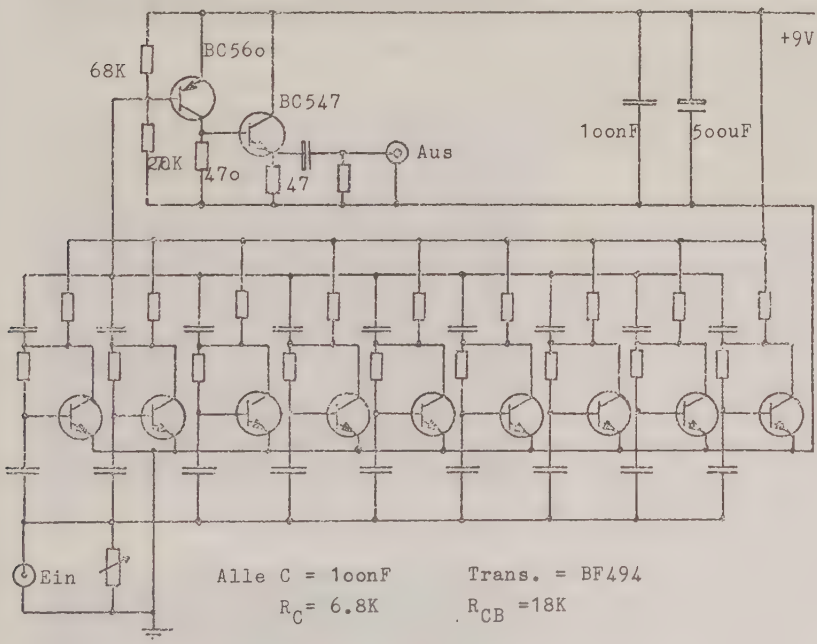


Abb. 4o. Schaltung des rauscharmen Vorverstärkers.

Leider war der zu Verfügung stehende Starkgenerator, ein älteres Eigenbaugerät, für die Experimente nicht sonderlich geeignet. Die Flankensteilheit der wichtigen Rückflanke beträgt nur 4oo nsec (Abb 41,42). Sie ist damit so gering, daß es sich bei dem Experiment eigentlich um eine Mischung von Impuls- und Fast-Passage- Experiment handelt. Es war auch nicht möglich, die Starkimpuls kürzer als 6 µsec zu machen. Es sind daher die für eine maximale Polarisation notwendigen π/2-Impulse nicht erreichbar. Dies ist auf Abb.41 ff gut sichtbar. Man müßte nämlich den Impuls am ersten Maximum der transienten Nutation abbrechen.
Abb. 41,42 sind durch Mischung an einer einfachen Detektordiode (W 812B Tunneldiode) gewonnen worden.
In Abb. 43 erkennt man die Verbesserung im Signal/Rausch-verhältnis beim Übergang zur Superheterodyntechnik nach Abb. 39.
Zur Aufnahme von Fouriertransformationsspektren wurde an den Averager ein Laborcomputer (Nicolett BNC 12) angeschlossen, für den eine umfangreiche Software für die NMR-Spektroskopie zu Verfügung stand. Die Datenübertragung vom Averager zum Computer erfolgte analog, d.h., der Ausgang des 12-Bit-DAU wurde im Rechner von einem ebenfalls 12-Bit genauen ADU digitalisiert. Die bei der doppelten Wandlung auftretenden Fehler sind kleiner als das Restrauschen des gemittelten Signals. Wegen dieser einfachen Datenübertragung konnten Eingriffe in den Computer vermieden werden.

In Abb. 44 ist das Spektrum und das Emissionssignal des $0 \rightarrow 1$ Übergangs von OCS (Normalspezies) wiedergegeben. Es sind 256 Punkte mit einer Samplingfrequenz von 1o MHz aufgenommen worden. Die Mittelungszeit betrug ca. 2 min. Bei einem Druck von 5 mTorr beträgt die Halbwertsbreite etwa 8o KHz. Die Erwartungen an die verbesserte Auflösung werden also gut erfüllt.
Abb. 45 gibt Spektrum und Emissionssignal von $^{16}O^{13}C^{32}S$ $0 - 1$ ($\gamma = 1.7\ 1o^{-7}$ natürliches Vorkommen) wieder.Das Emissionssignal war auch nach der Mittelung

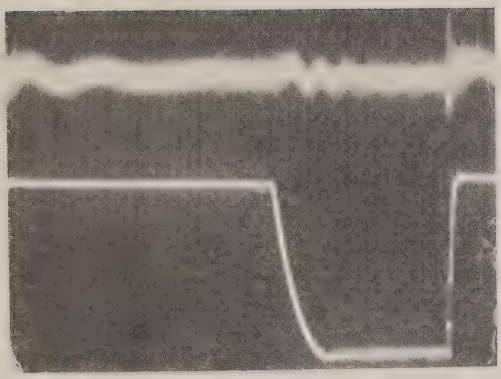
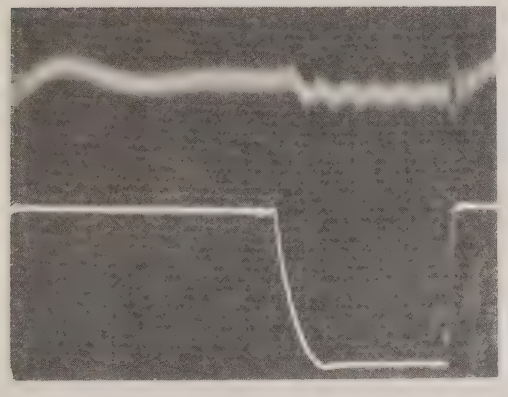


Abb. 41. Absorption und Emission von OCS O— 1. Zu Anfang(Starkspannung = 2ooV)findet die Absorption statt. Bei Starkspannung OV emittiert die Probe. (Zeitmaßstab: 2 µsec/Skt)



.bb. 42. Wie Abb. 41, edoch Starkspannung um ;a. 2o V verringert.

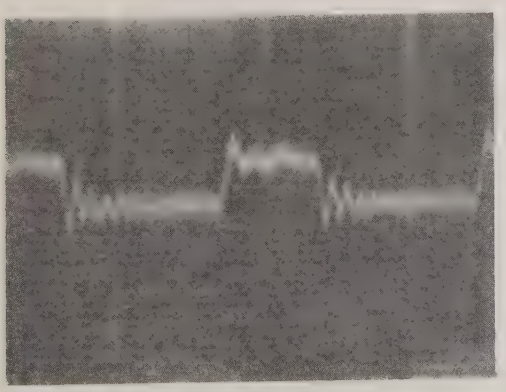


Abb. 43. Transiente Nutation und Emisson wie Abb. 41/42, jedoch in Syperheterodyntechnik aufgenommen.

noch stark verrauscht. Es wurde daher digital gefiltert. Dazu wird das Signal im Zeitbereich mit einer Fensterfunktion A = exp(-at) multipliziert. Die Punkte zu großen Zeiten erhalten dadurch ein geringeres Gewicht als die Anfangspunkte. Dies ist sinnvoll, da die Anfangszeitpunkte ein gutes, die späteren Meßpunkte aber ein schlechtes Signal/Rauschverhältnis aufweisen. Die Verbesserung des Signal/Rauschverhältnis gewinnt man jedoch nur auf Kosten einer geringeren Auflösung. Über die exponentielle Fensterfunktion wird nämlich eine zusätzliche Dämpfung des Signals bewirkt, die zu einer Verbreiterung der Linien führt. Dies ist in Abb. 45 zu erkennen. Unter gleichen Bedingungen wie Abb. 44 beträgt die Halbwertsbreite nun 280 KHz!
Schließlich zeigt Abb. 46 noch die Simulation einer Dupletlinie. Das OCS-Spektrum enthält im in Frage kommenden Frequenzbereich keine schwach aufgespaltenen Linien. Die Linie der Normalspezies wurde daher zweimal aufgenommen, wobei jedoch die Mikrowellenfrequenz beim zweiten Mal 1oo KHz versetzt wurde. Beide Emmisionssignale wurden dann im Speicher addiert und fouriertransformiert.

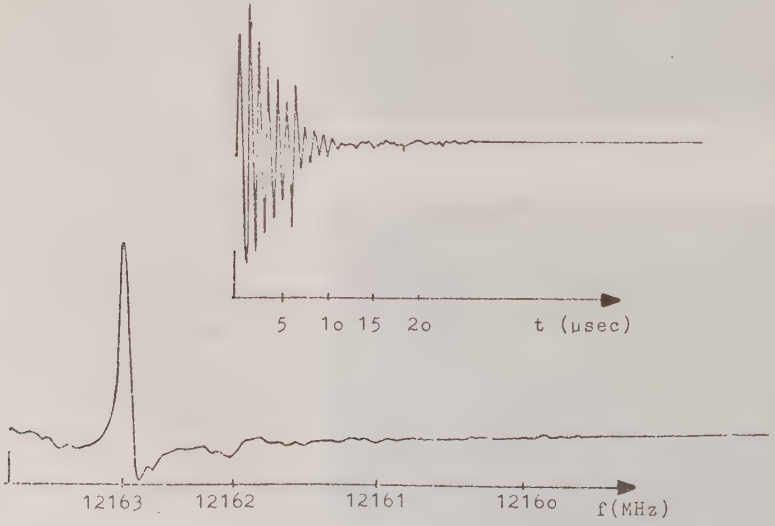


Abb. 44. MFT-Spektrum von OCS 0→1 .

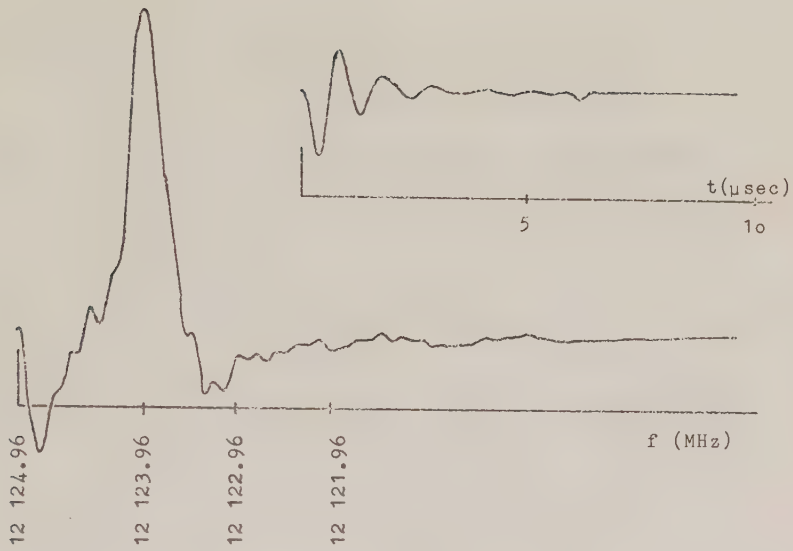


Abb. 45. MFT-Spektrum von $^{16}O^{13}C^{32}S$ $0 \rightarrow 1$.

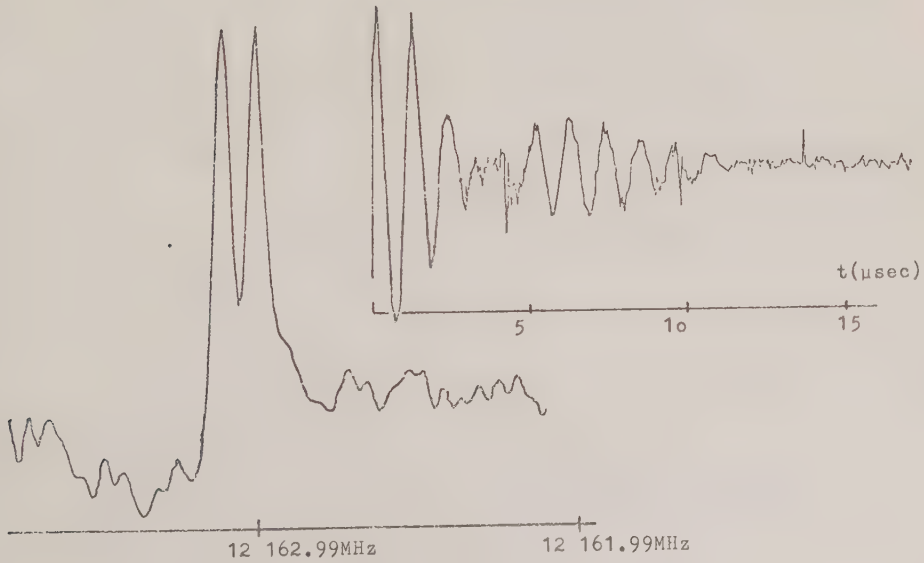


Abb. 46. Simuliertes Dupletspektrum.

5.2. Ein Mikrowellen-Impuls-Spektrometer zur quantitativen Analyse von Gasmischungen

Die Mikrowellenspektroskopie hat bis heute nur geringe Anwendung in der Analytik gefunden. Dabei ist die Mikrowellenspektroskopie bezüglich Selektivität und Empfindlichkeit den meisten anderen spektroskopischen Methoden überlegen. Eine Ursache für die geringe Verbreitung ist sicherlich auch, daß man die Mikrowellenspektroskopie nur schwer zur quantitativen Analyse heranziehen konnte.
Die Schwierigkeit bestand darin, daß der Absorptionskoeffizient der Mikrowellenspektroskopie, im Gegensatz etwa zur IR- und UV-Spektroskopie, infolge Sättigung sowohl von den Relaxationszeiten T_1 bzw. T_2, damit von Gesamtdruck und Zusammensetzung der Mischung, als auch von der eingestrahlten Leistung P_o abhängig ist. Betrachtet man die Steady-State-Lösungen der Blochgleichungen, findet man:

$$P_i = \frac{-\Delta N_o (1/4)\hbar \quad \kappa^2 \varepsilon \quad (1/T_2)}{(1/T_2)^2 + \Delta\omega^2 \quad + (T_1/T_2)\,\kappa^2 \varepsilon^2} \qquad (5.2)$$

und damit, wenn wieder die Druckverbreiterung dominant ist:

$$\gamma(\omega) = \frac{\hbar \kappa \omega \, \Delta N_o}{c} \cdot \frac{1/T_2}{(1/T_2)^2 + \Delta\omega^2 \quad + (T_1/T_2)} \qquad (5.3)$$

Für $\Delta\omega = 0$ gilt $\gamma(\omega) = \gamma_{max}$. Dieses ist für

$$\kappa^2 \varepsilon^2 \ll (1/T_2)^2 + \Delta\omega^2 \qquad (5.4)$$

(Sättigungsausschluß) durch Gl.5.5 gegeben.

$$\gamma_{max} = \frac{\hbar \kappa \omega N_o T_2}{c} \qquad (5.5)$$

Es gilt nun:

$$\Delta N_o \sim P_{ges} \quad \text{und} \quad T_2 \sim 1/P_{ges} \qquad (5.8)$$

Damit wird der Absorptionskoeffizient γ_{max} für eine reine Substanz druckunabhängig. Für eine Gasmischung gilt in analoger Weise:

$$(\Delta N_o)_i \sim P_i \quad \text{und} \quad (\Delta N_o)_i \sim P_{ges}\, x_i \qquad (5.9)$$

wobei P_i der Partialdruck der Komponente i mit dem Molenbruch x_i bedeutet. Es gilt jedoch nicht mehr die Proportionalität zwischen T_2 und $1/P_{ges}$. Vielmehr gilt:

$$(1/T_2)_{eff} = \sum_j k_{ij} P_j + 1/T_{rest} \qquad (5.10)$$

wobei in T_{rest} Wandverbreiterungseffekte usw. enthalten sind. Die K_{ij} sind Druckverbreiterungsfaktoren (Dimension z.B. KHz/ mTorr) für Stöße der Moleküle i mit den Molekülen j. Diese können je nach Wirkquerschnitt und Masse der Moleküle stark variieren. Damit wird die effektive Relaxationszeit nicht nur vom Gesamtdruck , sondern auch von der Gaszusammensetzung abhängig. Anders verhält sich der integrale Absorptionskoeffizient:

$$\gamma_{int} = 2\int_0^\infty \gamma \, d\Delta\omega$$

$$= \frac{2\pi\kappa\omega \, \Delta N_o (1/T_2)}{c} \int_0^\infty \frac{d\,\Delta\omega}{(1/T_2)^2 + \Delta\omega^2}$$

$$= \frac{\pi \kappa \omega \Delta N_o \pi}{c} \qquad (5.11)$$

Die integrale Linienintensität ist also vom Druck, bzw. bei Gasmischungen vom Partialdruck,abhängig , von der Relaxationszeit jedoch unabhängig! Berücksichtigt man, daß $1/T_2$ die Halbwertsbreite δ einer druckverbreiterten Linie ist, kann man schreiben:

$$\gamma_{int} = \pi \, \gamma_{max} \, \delta \qquad (5.12).$$

Mit anderen Worten: Durch Messung von Halbwertsbreite, maximaler Intensität und Gesamtdruck läßt sich die Konzentrationen der Komponenten einer Gasmischung bestimmen. Dieses Verfahren wurde zuerst von DYMANUS et. al. vorgeschlagen(32). Messungen nach diesem Verfahren bereiten jedoch mehrere Schwierigkeiten. Zunächst muß Bedingung 5.4 gut erfüllt sein. Bei großem κ muß man dazu mit sehr geringer Leistung arbeiten. Nach Gl. 3.3 wird dabei die Intensität der Linie so gering, daß die praktische Messung schwierig wird.
HARRINGTON (33) hat ein Verfahren angegeben, bei dem gerade das Absorptionsverhalten bei Sättigung zur Konzentrationsbestimmung benutzt wird. Dieses Verfahren ist jedoch mit großem Meßaufwand behaftet.
Eine weitere Schwierigkeit des beschriebenen Verfahrens liegt in der Starkmodulationstechnik. Kann man aus technischen Gründen die Starkspannung nicht genügend groß machen, wird die Linie nicht vollkommen ausmoduliert. Die Abhängigkeit der Linienintensität von der Starkspannung ist meist ein Zeichen dafür. Selbstverständlich ist Gl. 5.3 ff dann kein geeignetes Maß mehr für das gemessene Signal. Ist die Starkaufspaltung quantitativ bekannt, kann man den Effekt berechnen. Eine Methode wird ebenfalls von DYMANUS (32) angegeben. Dabei wird jedoch eine "ideale" Starkzelle vorausgesetzt. Die Annäherung an diese Voraussetzung bereitet wieder experimentelle Schwierigkeiten.

Es liegt nahe die Messung der Halbwertsbreite und der Linienintensität mit Hilfe eines Impulsspektrometers durchzuführen, da Probleme der Sättigung und der Starkeffektmodulation hierbei nicht auftreten. Die Messung von δ wird dabei auf eine Relaxationszeitmessung, die von γ auf eine Amplitudenmessung zurückgeführt.
Aus Gl. 3.28 ,3.3o, 3.39 erkennt man das das Emissionssignal am Ende des $\pi/2$-Impulses von der Relaxationszeit unabhängig ist.

$$S(t_1) = \frac{8\pi\,\beta\,\omega\,l\,\varepsilon_0}{c} P_i$$

$$= \frac{2\pi\,\beta\,\omega\,l\,\varepsilon_0}{c} \hbar\,\kappa\,\Delta N_0 \qquad (5.13)$$

Vergleicht man Gl. 5.13 mit Gl. 5.11 (unterBerücksichtigung von Gl. 3.3) erkennt man, daß die Anfangsamplitude der Emission der integralen Linienintensität entspricht.Die Mikrowellen-Impuls-Spektroskopie liefert also ein einfaches Verfahren, um, unbeeinflußt von der jeweiligen Zusammensetzung einer Gasmischung, Einzelkomponenten quantitativ zu erfassen.
Die Messung kann prinzipiell sowohl mit einem Starkimpulsspektrometer als auch mit einem MW-Impulsspektrometer erfolgen. Im ersten Fall benötigt man einen Starkgenerator, der hinreichend kurze, flankensteile Impulse liefert (wegen der Bedingung $\tau < T$, Gl. 3.28), und dessen Amplitude stabil und präzis einstellbar ist (wegen der Bedingung $\Delta\omega = 0$, Gl. 3.23). Da ein solches Gerät nicht zu Verfügung stand, wurde zur Untersuchung ein MW-Impulsspektrometer aufgebaut, dessen Schema in Abb. 47 dargestellt ist.

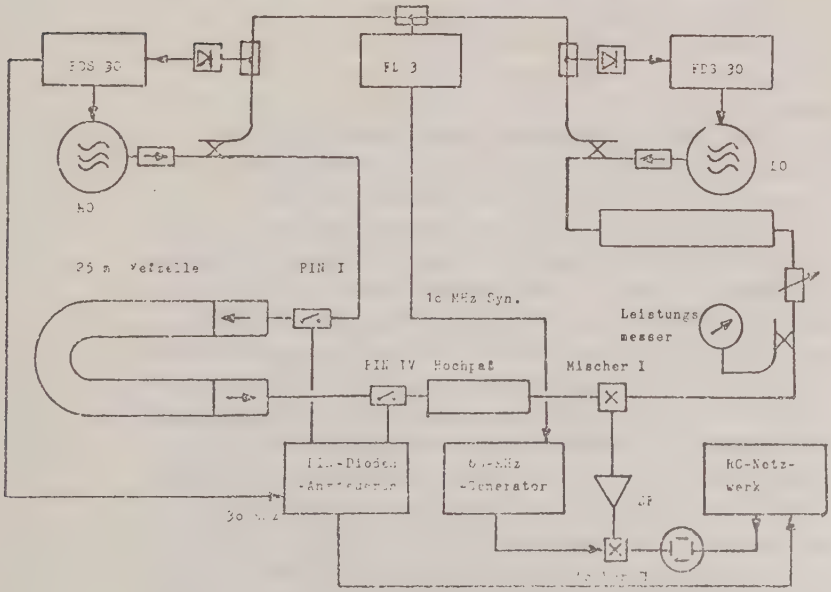


Abb. 47. Aufbauschema des MW-Impulsspektrometers zur Konzentrationsmessung.

Die beiden Mikrowellengeneratoren MO und LO werden nach einem Verfahren von R.WAGNER (34) auf die gleiche Oberwelle des Frequenznormals FD 3 synchronisiert. Der Synchriminator FDS 3o regelt jeden der Generatoren auf eine konstante Differenz $|f_{Oberwelle} - f_{Generator}| = 3oMHz$. Man kann jedoch wählen, ob der Generator über oder unter der Referenzoberwelle liegt. Bei entgegengesetzter Einstellung liegt die Frequenz der Generatoren genau 6o MHz auseinander.

Die benötigten π/2-Impulse werden durch den Schalter PIN I geformt. PIN IV schließt kurz vor jedem MW-Impuls und öffnet erst ca. 1 µsec nach Ende des Impulses wieder, um den Empfangsmischer (Mischer I) vor dem Impuls und den ersten starken Reflexionen zu schützen. Als Meßzelle wurde ein 2o.5m langer, aufgewickelter SIRAL-X-Band-Hohlleiter (35) benutzt. Da kein Starkseptum stört, ist die Zelle sehr dämpfungsarm, und kann daher entsprechend lang sein.

Ein großes Problem der MW-Impuls-Technik stellen Reflexionen in der Meßzelle dar. Der angeregte Impuls wird bei nicht idealer Anpassung am Zellende teilweise reflektiert, der rücklaufende Impuls ebenso am Zellanfang, und so fort. Dies geschieht alles zu einer Zeit, zu der die Emission bereits begonnen hat. Dabei sind die ersten Reflexionen wesentlich stärker als das schwache Emissionssignal, und zudem mit diesem kohärent, so daß sie auch nicht herausgemittelt werden können. Die größten Fehlanpassungen entstehen in den Übergängen Hohlleiter-Koaxialkabel und vor allem durch die geschlossenen PIN-Dioden-Schalter. Um die, von diesen Stellen ausgehenden,Reflexionen zu unterdrücken, wurden an den Zellenden Hohlleiterisolatoren angebracht. Diese Maßnahme ist jedoch allein noch nicht ausreichen (vergl. 17). Die Reflexionen sind in den ersten ca. 5oo nsec immer noch stärker als das Signal. Man muß daher nach jedem Impuls eine Verzögerungszeit von 1 µsec abwarten, bis man das Signal aufnehmen kann. In dieser Zeit ist PIN IV geschlossen.

Zwischen PIN IV und dem Empfangsmischer ist ein Stück Hohlleiter als Hochpaßfilter eingefügt. Es hat die Aufgabe Störungen, die beim Schalten der PIN-Diode entstehen, vom Mischer fernzuhalten.Bei Schaltflanken von 5 nsec sind die Schalttransienten aber bereits so oberwellenreich, daß sie auch durch den Hohlleiterhochpaß nicht restlos beseitigt werden können.

Das Emissionssignal wird im symmetrischen Mischer I mit der LO-Frequenz auf eine Zwischenfrequenz von 60 MHz $\pm \Delta\omega$ gemischt. Der Konversionsfaktor entspricht & aus Gl. 5.13,das ε_0 dieser Gleichung ist jedoch jetzt der Wurzel aus der LO-Leistung proportional. Diese muß daher bei den Experimenten reproduzierbar eingestellt werden können. Dies ist mit Hilfe eines Abschwächers im LO-Zweig und des Leistungsmessers möglich. Es folgt ein 5o dB ZF-Verstärker(36). Das Signal wird schließlich in einem zweiten Mischer in den beobachbaren Frequenzbereich 0 — 3o MHz transformiert. Die dazu benötigte zweite LO-Frequenz liefert ein Synthisizer, der seine Referenzfrequenz vom gemeinsamen Standard der FD 3 erhält.

Bei der Konzentrationsbestimmung ist man nicht an der Absorptionsfrequenz der Linie interessiert. Die Frequenzkomponente der Emission ist daher überflüssig und für die Auswertung störend. Am einfachsten auszuwerten ist eine reine Exponentialkurve,wie man sie erhält, wenn man das Emissionssignal genau auf Null abmischt. Dazu legt man die MO-Frequenz genau in die Linienmitte und stellt den zweiten LO-Generator auf 6o MHz ein. Das Verfahren hat zwei Vorteile: Zunächst genügt zur Sättigung im Resonanzfall schon eine geringe Leistung aus. Weiterhin kann man als ZF-Verstärker jetzt einen Resonazverstärker geringer Bandbreite verwenden. Da das Rauschen der Wurzel der Bandbreite proportional ist, ergibt sich gegenüber einem breitbandigen System eine wesentliche Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses. Dieser Vorteil wurde jedoch beim durchgeführten Experiment noch nicht ausgenutzt.

Zur Konzentrationsmessung wird die Anfangsamplitude des Emissionssignals benötigt. Diese ist jedoch, wie schon beschrieben, durch Reflexionen stark gestört. Man kann jedoch das ungestörte Relaxationssignal zu einem späteren Zeitpunkt verfolgen und daraus auf den Zeitpunkt t_1 extrapolieren. Dies kann z.B. mit Hilfe eines angeschlossenen Prozeßrechners geschehen.

Will man das System jedoch zu einem nützlichen analytischen Gerät ausbauen, so sollte es so einfach wie möglich sein. Insbesondere sollte auf eine Datenverarbeitungseinheit verzichtet werden können. Es wurde daher ein quasi graphisches Ausgleichsverfahren entwickelt, das eine direkte Bestimmung der Relaxationszeit und der Anfangsamplitude gestattet.

Abb. 48 zeigt das einfache Zusatzgerät. Der elektronische Schalter S wird von der PIN-Dioden-Ansteuerung (Ausgang D_3) während der Impulszeit D_3 geschlossen. Der Kondensator C lädt sich dabei auf die mit P_1 einstellbare Spannung U auf. Zu Ende des Impulses öffnet S und C entlädt sich über P_2 mit der Zeitkonstanten RC ($R = P_2$). Man vergleicht auf einem Zweistrahloszillograph das exponentielle Emissionssignal mit der Entladekurve. Mit Hilfes der Potentiometer paßt man Ausgangsamplitude und Zeitkonstante der Entladekurve dem Emissionssignal an. Eine Kontrolle erhält man über die (A-B)-Darstellung des Oszillographen. Anschließend wird mit einem Digitalmultimeter die Spannung U (S geschlossen) und der Widerstand P_2 (S offen) gemessen. Während die Zeitkonstante $\tau = RC$ direkt der Relaxationszeit entspricht, ist U der Emissionsanfangsamplitude nur proportional, da hier noch Größen wie der Verstärkungsfaktor des ZF-Verstärkers, die Mischsteilheit der Mischer usw. eingehen. Man ist daher gezwungen, das System zunächst zu eichen.

Das Verfahren kann auch bei Einsatz des Averagers angewandt werden. Hierbei steuert der Adressengenerator des RAMs das RC-Netzwerk. Während eines Auslesecyclus wird C geladen, während des nächsten Cyclus

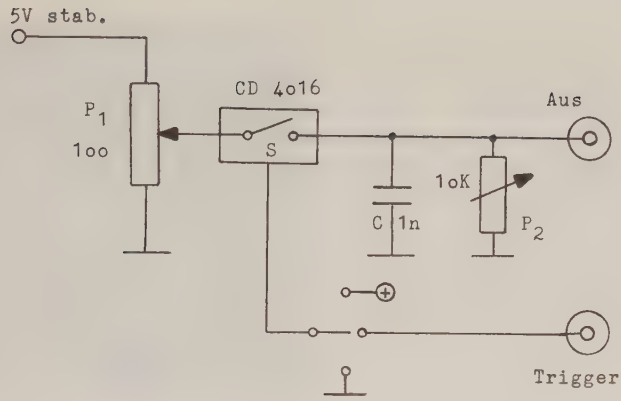


Abb. 48. Simulations-RC-Netzwerk.

entläd er sich wieder. Abb. 49 zeigt ein gemitteltes exponentielles Signal und die angepaßte Entladekurve. Abb. 5o gibt die (A-B) -Darstellung wieder. Man erkennt, daß das Restrauschen statistisch verteilt ist. Der Averager führt eine Zeittransformation durch. Die gemessene RC-Zeitkonstante muß also umgerechnet werden:

$$\tau = (RC)_{gem.} \frac{f_{Speichercyclus}}{f_{sampling}}$$

Ebenso ist die Extrapolation auf $U(t_1)$ nur durch ein zusätzliche Rechnung möglich:

$$U(t_1) = U(t_D) \exp\left(\frac{t_D}{\tau}\right)$$

t_D ist die Delayzeit.

Abb. 5o stellt schließlich ein nicht gemitteltes Relaxationssignal mit angepaßter Entladekurve dar.

Um die Genauigkeit der Methode zu überprüfen, wurde zunächst die Druckabhängigkeit von T_2 für reines OCS gemessen. Abb 51 zeigt $1/T_2 = 1/RC$ gegen den Druck (gemessen mit Revameter, Pfeiffer) aufgetragen. Es sind zwei Meßreihen, zwischen denen das Spektro-

meter neu justiert wurde, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, eingetragen. Die gemessene Steigung von o.o32 ±.oo1 $\mu sec^{-1}mTorr^{-1}$stimmt mit dem von McGURK et. al. aus Starkimpulsmessungen erhaltenen Wert von o.o32 ± o.oo3 $\mu sec^{-1}mTorr^{-1}$überein (21).

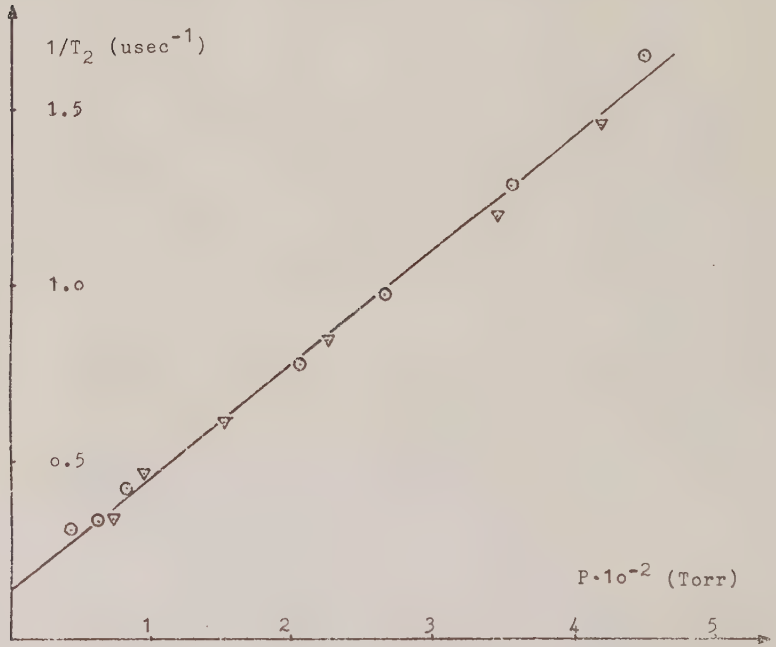


Abb. 51. Druckabhängigkeit der Relaxationszeit T_2 von OCS.

Nachdem die Genauigkeit der Methode abgesichert war, wurden Mischreihen von OCS/N_2 zwischen 5% OCS und 1oo% OCS vermessen. Für jede der Mischungen wurde in einer Meßreihe der Wert $U(t_1)$ bei verschiedenen Drücken gemessen (Abb.52). Die gemessenen Werte streuen um eine Ursprungsgerade, deren Steigung ein Maß für die OCS-Konzentration ist. Abb. 53 zeigt die Steigungen der U(P)-Geraden als Funktion des Mischungsverhältnisses. Die Fehlerbalken sind die

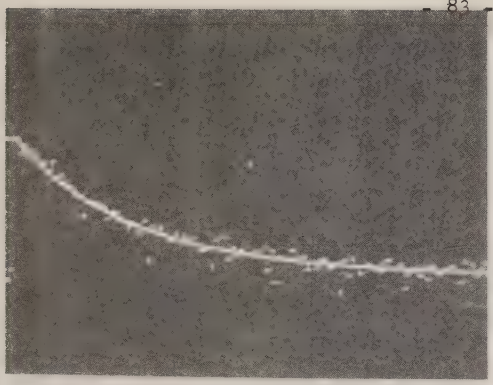
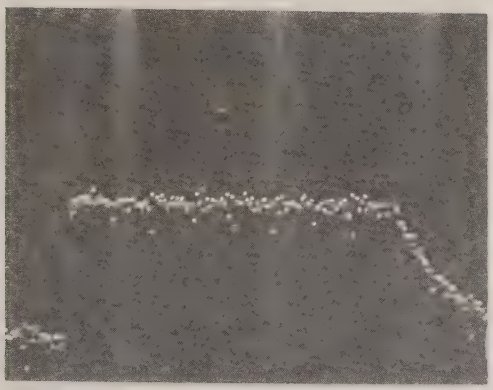


Abb. 49. Gemitteltes exponentielles Signal mit angepaßter Entladekurve.



. 5o. Wie Abb. 49.
ɔch (A-B)-Darstellung.
ringere Zeitdehnung)

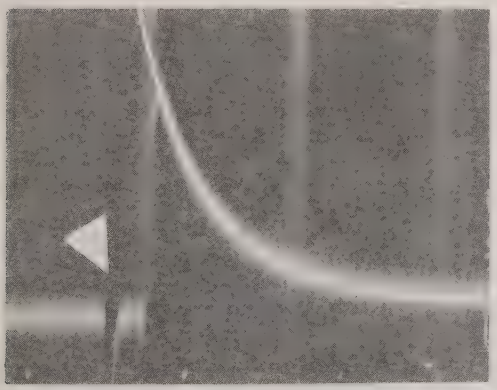


Abb. 51. Wie Abb. 49, jedoch Real-Time-Signal. Der Pfeil weist auf den durch PIN IV durchgeschlagenen Anregungspuls, und damit auf den eigentlichen Decaybeginn.

Standardabweichungen der Größe $\Delta U/\Delta P$. Die Meßpunkte weichen allerdings, vor allem bei kleinen OCS-Konzentrationen, stärker von der Geraden ab, als es diesem Fehler entspricht. Der zusätzliche Fehler wurde bei der Herstellung der Mischung gemacht. Vor allem bei geringem OCS-Gehalt der Mischung macht sich z.B. die Löslichkeit von OCS im Schliffett störend bemerkbar. Aus diesem Grund wurden keine Mischungen kleiner 5 % OCS zur Auswertung herangezogen.

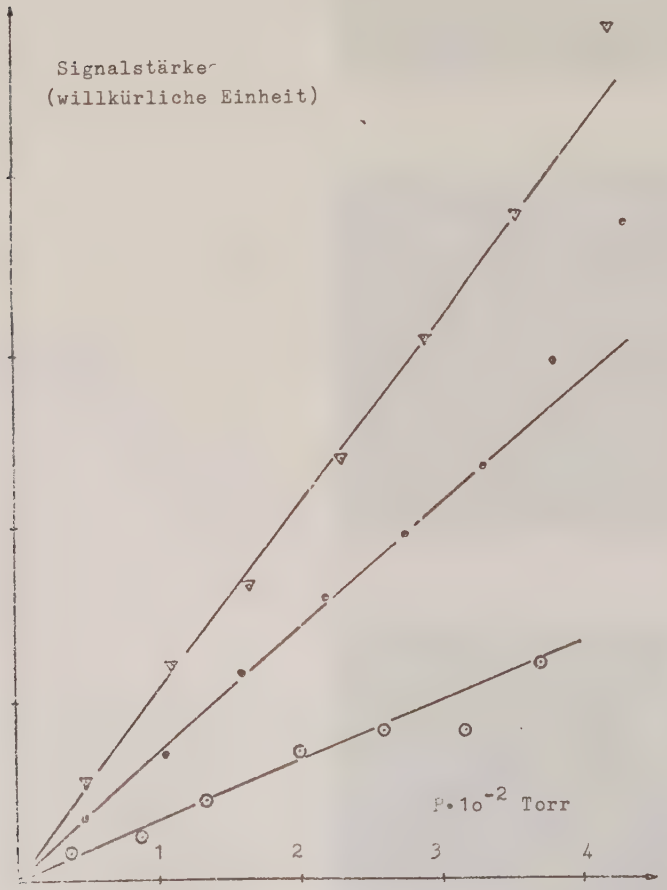
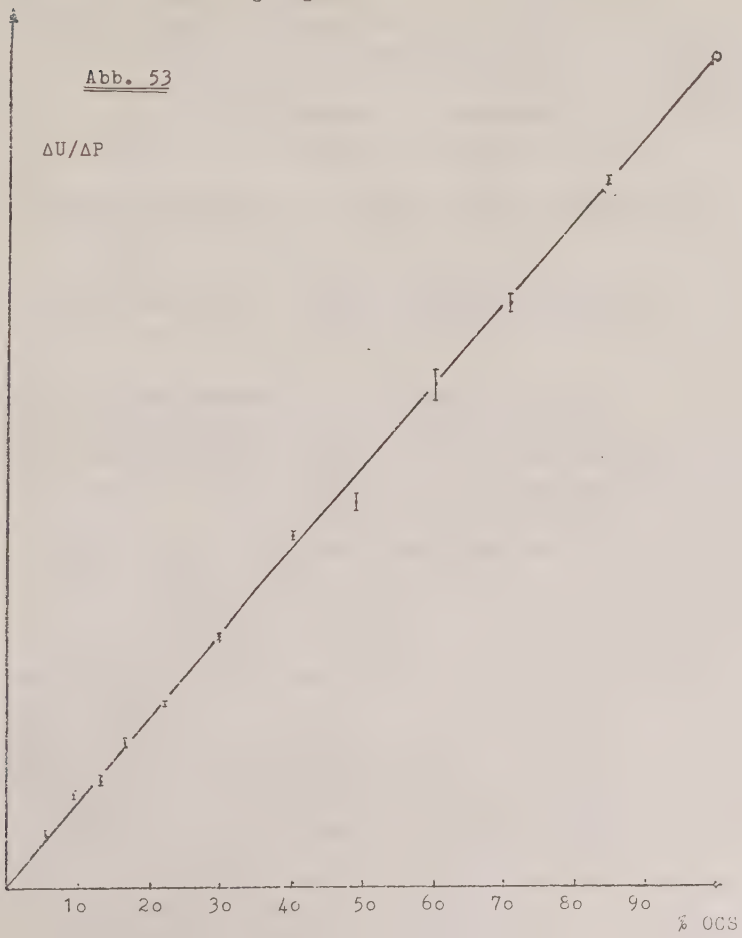


Abb. 52. $U(t_1)$ als Funktion von P.(Mischungsverhältnis 13% , 29% bzw. 49% OCS)

Der relative Fehler der Konzentrationsmessung beträgt ± 2.67 %, wobei nicht zwischen Meßfehler und Dosierfehler unterschieden wurde.
Es sei nochmals betont, daß die Eichkurve Abb. 53 für beliebige Begleitgase und Mischungen die gleiche ist, da $U(t_1)$ von der Relaxationszeit unabhängig ist. Allerdings sollte auch das Druckmeßgerät den "wahren", von der Zusammensetzung des Gemisches unabhängigen Druck messen. Dazu ist das Revameter nur bedingt in der Lage. Druckdoseninstrumente (z.B. MKS Baratron) sind hier besser geeignet.

Abb. 53



Literaturverzeichnis

1) R.H.Hughes, E.B.Wilson, J. Phys.Rev.,71 ,562 -563 (1947)

2) D. Blair,P.H. Sydenham, J.Phys.E:Sci.Instrum. , 8 , 621 - 626 (1975)

3) W.Degen, Diplomarbeit,Tübingen (1976)

4) H.D.Rudolph, D.Schwoch, Z.angew.Phys.,31, 197 (1971)

5) R.R.Ernst, Rev. Sci.Instrum. ,36 , 1689 (1965)

6) W.Zeil,R.Gegenheimer,B.Haas und K.H.Peting, Z.Naturforsch.,28a , 1712 (1973)

7) C.H.Townes und A.L.Schawlow, Microwave Spectroskopy, McGraw-Hill, N.Y.

8) R.R.Ernst und W.A.Anderson, Rev.Sci.Instrum. , 37 ,93 (1965)

9) R.H.Dicke und R.H.Romer, Rev.Sci.Instrum.,26 ,915 (1955)

1o) J.C.McGurk,H.Mäder,R.T.Hofmann,T.G.Schmalz und W.H.Flygare, J.Chem.Phys., 61,3759 (1974)

11) J.Ekkers und W.H.Flygare, Rev.Sci.Instrum., 47, 448 (1975)

12) P.Fellget, J.Phys.Radium , 19 ,187 (1958)

13) T.Kasuga, H.Kuze und T.Shimizu, J.Chem.Phys., 69, 5195 (1978)

14) B.Macke und P.Glorieux, Chem.Phys.Letters, 14 , 85 (1972)

15) J.Cooley,J.Tuckey, Math.Comput. , 19 , 297 (1965)

16) T.M. Sugden, C.N. Kenney, Microwave Spektroskopy of Gases , D.Van Nostrand, London

17) G.Bestmann, H. Dreizler, H. Mäder und U. Andresen Z. Natforsch. 35a , 392-4o2 (198o)

18) R.H. Schwendemann, H.M.Pickett, J. Chem. Phys. 57 ,3511-3518 (1972)

19) R.H. Dicke, Phys. Review, 93 , 99-11o (1954)

2o) J.C. McGurk, T.G. Schmalz, W.H. Flygare, Adv.Chem.Phys. 25, 1-68 (1974)

21) J.C. McGurk, R.T. Hofmann, W.H. Flygare, J. Chem. Phys. 6o, 2922-2928 (1973)

22) H. Mäder, J.Ekkers, W.Hoke, W.H. Flygare, J. Chem. Phys. 62, 438o-4387 (1974)

23) J.C. McGurk, T.G. Schmalz, W.H. Flygare, J. Chem. Phys. 6o, 4181- 4188(1974)

24) B.Macke, P.Glorieux, Chem. Phys. Letters, 18, 91-95(1973)

25) H.Mäder, H.Bomsdorf, Z. Natforsch. 33a,1493-1497(1978)

26) R.R. Ernst, Rev. Sci. Instrum. 36, 1689 (1965)

27) G.J. Diebold, Rev. Sci. Insturm. 48, 1689 (1977)

28) Elektor, H 5, 48 (1976)

29) Elektor, H 5, 21 (1975)

31) Datenblatt MC 1568/MC 1468 (Motorola)

31) Elektor, H3, 3o (1978)

32) A. Dymanus, H.A. Dijkerman, G.R.D. Zijderveld, J. Chem. Phys. 32 , 717 (196o)

33) H.W. Harrington, J. Chem. Phys. 46 , 3698 (1966)

34) R. Wagner , Private Mitteilung

35) W. Dürrschmidt, Dissertation, Tübingen 1979

36) W. Fehse, Diplomarbeit, Tübingen 1978

Lebenslauf

1o.1.1949	in Bonn geboren Eltern:Dr. med Stefan Degen und Hannelene Degen, geb. Ellermann
1955- 1960	Volksschulbesuch in Aachen
1960- 1969	Besuch des mathematisch-naturwissen- schaftlichen Gymnasiums der Stadt Aachen
Juni 1969	Reifeprüfung
September 1969	Immatrikulation an der Rheinisch -Westfälisch Technischen Hochschule Aachen für das Fach Chemie
Oktober 1971	Diplom-Vorprüfung
Oktober 1971	Fortsetzung des Studiums an der Eber- hard-Karls-Universität Tübingen
Dezember 1974	Mündliche Diplomhauptprüfung
Januar 1975 Juni 1976	Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Zeil
Oktober 1976 Oktober 198o	Fertigung der Dissertation "Aufbau eines Mikrowellen-Fouriertransform -Spektrometers zur Anwendung bei der quantitativen Gasanalyse" am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Eberhard-Karls-Universität Tübingen unter der Leitung von Prof. Dr. W. Zeil

Weitere Akademische Lehrer waren die Professoren:

E.Bayer, W.Braun, U.Franck, S.Kemmler-Sack, G.Kortüm, E.Lindner, Eu.Müller, H. Oberhammer, D.Oelkrug, P.Paetzold, G.Pausewang, W.Rüdorff, W.Rundel, H.Schönert, H. Stetter, H.Suhr.

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI
Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545/8791